

Zadání diplomové práce

student: **Bc. Michaela Šnokhousová**

Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911T029 Neželezné kovy a speciální slitiny

Téma: Vliv deformace na strukturní a transformační charakteristiky
slitin Ni-Ti-X
Influence of deformation on structural and transformation characteristics
of Ni-Ti-X based alloys

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše vlivu deformace na předmětné slitiny, se zaměřením na systémy Ni-Ti-Cu a Ni-Ti-Co.
2. Transformace ve slitinách Ni-Ti a Ni-Ti-X.
3. Současné klíčové technologie přípravy.
4. Techniky hodnocení a měření transformačních charakteristik předmětných slitin.
5. Návrh a příprava experimentálních vzorků, realizace a vyhodnocení experimentu.

Seznam doporučené odborné literatury:

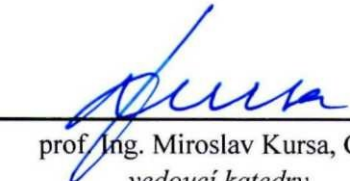
- [1] BRAILOVSKI, V., et al. Shape memory alloys: Fundamentals, modeling and applications, École de technologie supérieure, 2006, ISBN 2-921145-42-1
- [2] OTSUKA, K., REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, Progress in materials science, vol. 50, 2005, p. 511.
- [3] SZURMAN, I. Metalurgické možnosti modifikace struktury a transformačních charakteristik slitin na bázi Ni-Ti a Ni-Ti-Me, disertační práce VŠB-TU Ostrava, 2007, 110 s.
- [4] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTOVÁ, M., GREGER, M. Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik, VŠB-TU Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0894-3.
- [4] Příspěvky z odborných periodik k zadané problematice.
- [5] Webové stránky k zadané problematice.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

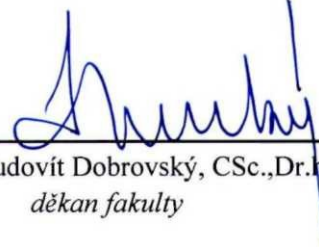
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ivo Szurman, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2009

Datum odevzdání: 02.05.2011


prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování DP | 4. Textová část DP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 5. Seznam použité literatury |
| 3. Obsah DP | 6. Přílohy |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě a vlastnoručně podepsáno studentem s uvedením data odevzdání DP a adresy trvalého pobytu studenta. *V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracujících právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.*

ad 3) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 4)

Textová část DP obvykle zahrnuje:

- úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP,
- vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému,
- závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu, který by neměl překročit 50 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje - horní, dolní - 2,5 cm, levý - 3,5 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 6).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být

uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu snižují klasifikaci práce.

- ad 5) Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět podle ČSN ISO 690.
- ad 6) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomová práce se odevzdá ve třech vyhotoveních, knihařsky svázaných. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava*

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra

Uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

Dole: Rok Jméno a příjmení

Kromě těchto třech knihařsky svázaných výtisků bude kompletní práce odevzdána také jedenkrát v elektronické formě.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské — Technické univerzity Ostrava.

Ostrava 15. 12. 2008


Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.

děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství

VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 - školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VSB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VSB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. III/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.
- Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.

V Ostravě.....

.....

jméno a příjmení studenta

.....

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Ivu Szurmanovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a trvalý zájem, který věnoval při realizaci mé diplomové práce a Ing. Kateřině Konečné za provedení fázové analýzy připravených vzorků.

Abstrakt

Alloys on the base of NiTiCo, NiTiCu and NiTiCuMo for experiments were selected. On these materials, evaluations of microstructures and transformation characteristics in dependence on thermal/mechanical treatment were done. Alloys were prepared by vacuum induction melting in graphite crucible and this was followed by casting of material into a ingot-mould with diameter of 10 mm, height 300 mm. After that the bar was swaged and drawn into form of wire. Alloys were studied by optical microscopy, electron microscopy, EDS microanalysis and Vickers hardness testing. Transformation characteristics were studied by resistometric method.

Key words: shape memory effect, transformation characteristics, resistometric method, martensitic transformation.

Abstrakt

Jako experimentální materiál byly vybrány slitiny NiTiCo, NiTiCu a NiTiCuMo, u kterých byla provedena studie mikrostruktury a sledování transformačních charakteristik v závislosti na tepelném zpracování. Slitiny byly taveny ve vakuové indukční peci v grafitovém kelímku a poté odlévány do grafitových kokil. Odlitek byl následně rotačně překován a tažen do podoby drátů. Slitiny byly podrobeny optické a elektronové skenovací mikroskopii, EDS mikroanalýze, měření tvrdosti dle Vickerse a rezistometrickou metodou byly sledovány transformační charakteristiky slitin.

Klíčová slova: jev tvarové paměti, transformační charakteristiky, rezistometrická metoda, martenzitická transformace.

Obsah

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1 Jev tvarové paměti.....	2
2.1.1 Pseudoelasticita	5
2.1.2 Jednocestný a dvoucestný tvarově paměťový jev	7
2.2 Paměťové materiály Ni-Ti-Me (Me = Cu, Mo, Co).....	8
2.2.1 Systém Ni-Ti-Cu	9
2.2.2 Systém Ni-Ti-Mo a Ni-Ti-Co.....	10
2.2.3 Systémy Ni-Ti-Me (Me = Hf, Zr, aj.)	11
2.2.4 Vliv intersticiálních prvků.....	12
2.2.5 Další významné paměťové materiály.....	13
2.3 Zpracování slitin na bázi NiTiMe	14
2.3.1 Vakuové indukční tavení (VIM)	14
2.3.2 Vakuové obloukové tavení (VAR).....	15
2.3.3 Tavení slitin v plazmové peci, elektronovým svazkem (EBM).....	16
2.4 Deformace	17
2.5 Měření transformačních charakteristik.....	20
2.5.1 Metoda DTA	21
2.5.2 Metoda DSC.....	21
2.5.3 Rezistometrická metoda	22
2.5.4 Ostatní metody	23
3. Experimentální část	25
3.1 Příprava a zpracování vzorků	25
3.1.1 Příprava slitiny	25

3.1.2 Tepelné zpracování	25
3.1.3 Příprava vzorků	26
3.1.4 Elektronový mikroskop	27
3.1.5 Měření mikrotvrdosti slitin	28
3.2 Výsledky a diskuze.....	28
3.2.1 Výsledky metalografického studia	28
3.2.2 Výsledky fázové analýzy	32
3.2.3 Výsledky měření mikrotvrdosti.....	35
3.2.4 Výsledky rezistometrie a určení transformačních teplot.....	36
4. Závěr	40
5. Použité zkratky a symboly	41
6. Literatura	42

1 Úvod

Slitiny s tvarovou pamětí (SMA) jsou kovy, které vykazují dvě zcela unikátní vlastnosti pseudoelasticitu a tvarově paměťový efekt. Arne Olander jako první pozoroval tyto neobvyklé vlastnosti v roce 1938 u slitiny Ag-Cd, ale až v roce 1960 začaly probíhat seriózní pokroky ve výzkumu v oblasti slitin s tvarovou pamětí a od této doby je této problematice věnována vysoká pozornost. Nejúčinnější a široce používané slitiny jsou NiTi, TiNb, CuZnAl a CuAlNi [1].

NiTi slitiny s tvarovou pamětí (SMAs) jsou dobře známy jako inteligentní materiály s vynikajícími mechanickými vlastnostmi [2]. Vlastnosti slitiny NiTi mohou být snadno změněny nahrazením ternárního prvku za Ni nebo Ti. Nové ternární systémy pak mohou být použity ke zlepšení výkonů termomechanických vlastností NiTi SMAs, například některé prvky výrazně stlačují martenzitické transformační teploty až na teplotu kapalného dusíku (-196°C), jiné legury prokázaly účinné zlepšení tvrdosti a tím i meze pevnosti. Navíc NiTi slitina s tvarovou pamětí se využívá jako biomateriál, např. porézní materiál s přídavkem Fe, Mo a Al [3] a v oblasti ortodoncie. NiTi slitiny by měly velké využití jako ortopedické implantáty, ale Ni je toxický prvek a způsobuje přecitlivělost. Proto na základě výzkumů byly objeveny nové a vyhovující slitiny s tvarově paměťovým efektem jako jsou TiNbSn [4], TiNbAl [5], TiNbPt [6] atd. Slitiny TiNb vykazují martenzitickou transformaci a superelastické chování při pokojových teplotách [7].

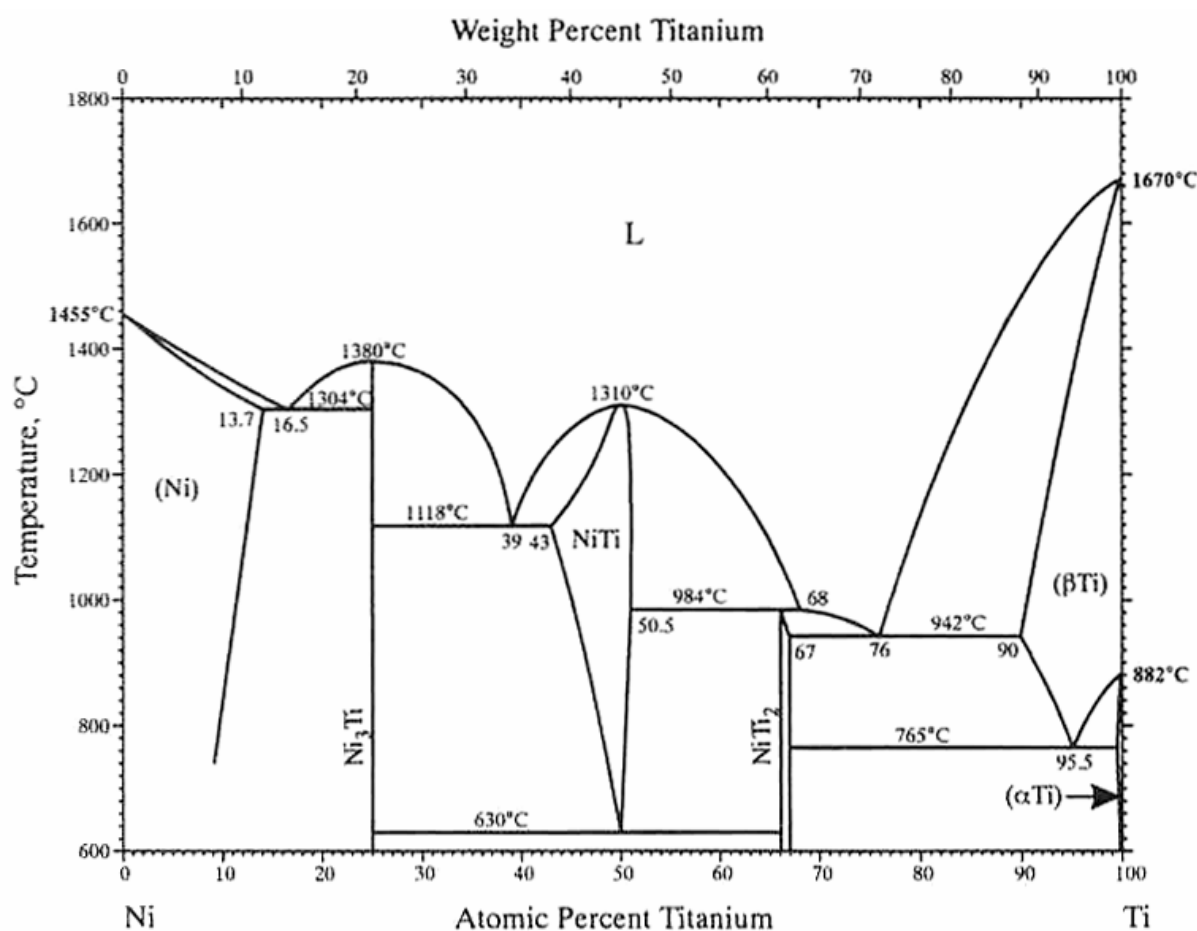
Tvarově paměťový efekt je řízen martenzitickou bezdifúzní fázovou přeměnou, kdy vysokoteplotní fáze austenit (B2) přechází na nízkoteplotní fázi martenzit (B19'). Martenzitická transformace byla dávno objevena v oceli, která byla tepelně zpracována za vysokých teplot a poté prudce ochlazená. Martenzitická transformace ve většině ocelí není termoplastická. U slitin s jevem tvarové paměti je martenzitická transformace ovlivněna mikrostrukturou, jako je velikost zrna a precipitáty [8], změnami metalurgických a mechanických podmínek a chemických složením [9]. Proto je důležité plně porozumět chování krystalizace a vlivu deformace na strukturní a tedy transformační chování a vlastnosti tvarově paměťových slitin.

2 Teoretická část

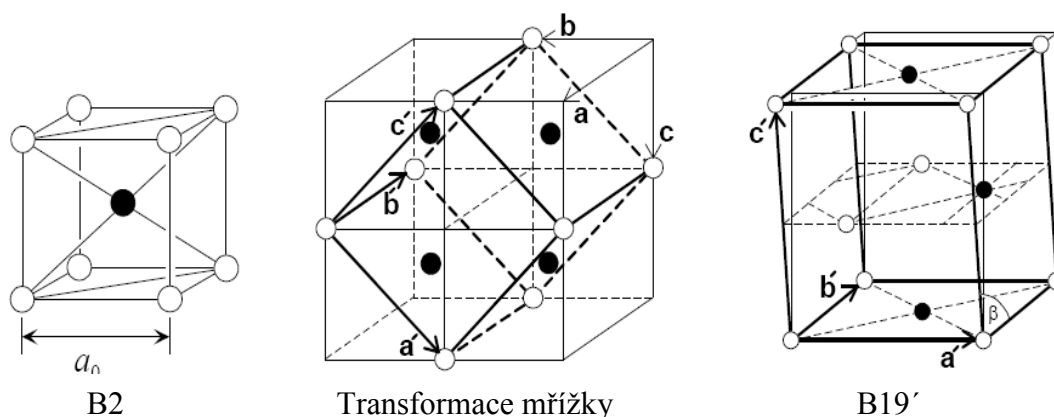
2.1 Jev tvarové paměti

Podstatou slitin vykazujících jev tvarové paměti je bezdifúzní fázová přeměna v pevném stavu neboli martenzitická transformace. Při martenzitické transformaci dochází ke změně krystalografického uspořádání.

Je známo, že v NiTi slitině s jevem tvarové paměti se vyskytují tři různé fáze (obr. 1). Prvotní fáze B2 má CsCl strukturu s vysokým stupněm uspořádanosti. B19' fáze je monoklinická a R-fáze (R), která je romboedrická. Struktury těchto fází jsou ukázány na obr. 2 [7].

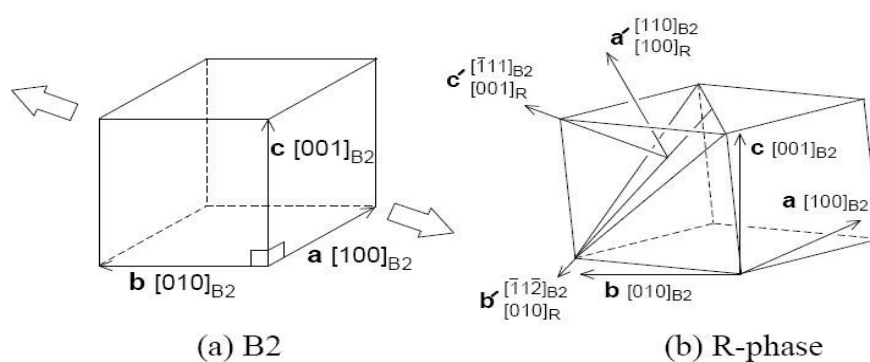


Obr. 1 Binární diagram slitiny NiTi [10].



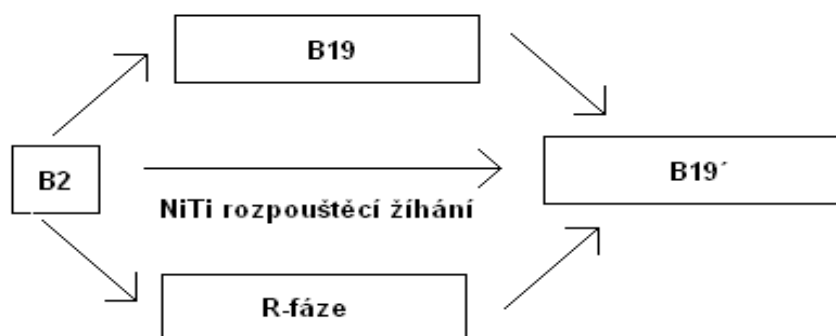
Obr. 2 Krystalové struktury mateřské fáze (B2), fáze martenzitu (B19') a transformace mřížky mezi fázemi [7].

B2 fáze je často označován jako austenit, zatímco martenzit (M) se vyskytuje ve dvou fázích B19' a B19 s ortorombickou strukturou v závislosti na tepelném zpracování a složení slitin. Transformace na R-fázi může nastat prodloužením os ve směru $\langle 111 \rangle$ B2 mřížky, jak je znázorněno na obr. 3 [7].



Obr. 3 Krystalová struktura R – fáze vytvořena prodloužením os ve směru $\langle 111 \rangle$ v mřížce B2 [7].

Mezi těmito třemi fázemi je možná transformace $B2 \leftrightarrow$ monoklinická transformace ($B2 \leftrightarrow M$), $B2 \leftrightarrow$ romboedrická transformace ($B2 \leftrightarrow R$) a romboedrická \leftrightarrow monoklinická transformace ($R \leftrightarrow M$), jak je znázorněno na obr. 4.

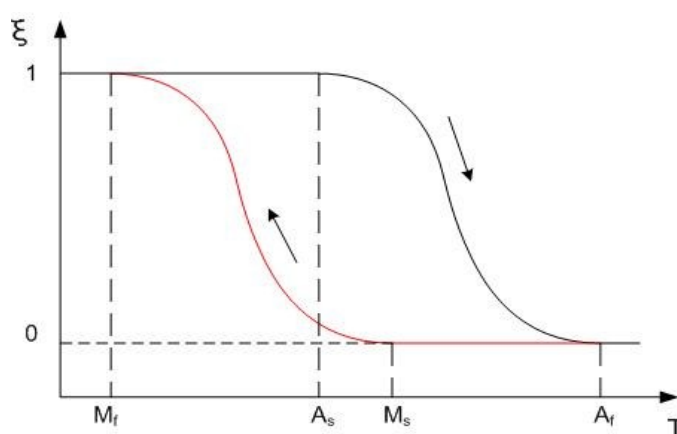


Obr. 4 Transformace fáze v NiTi slitinách [11].

Transformace $B2 \leftrightarrow M$ a $R \leftrightarrow M$ zahrnují velkou mřížkovou deformaci. Tato deformace představuje strukturní defekty v mikrostruktuře během přípravných procesů [9]. Proto tato transformace má relativně nízkou tepelnou a mechanickou stabilitu. Na rozdíl od toho transformace fází $B2 \leftrightarrow R$ se vyznačuje malou deformací mřížky a malou teplotní hystezí a tím vzniká menší poškození mikrostruktury v průběhu transformace a nižší citlivost strukturálních změn, tedy i vyšší vratnost a vyšší pevnostní vlastnosti. Vzhledem k těmto jedinečným výhodám, transformace na R-fázi má zvláštní význam pro mnoho aplikací, jako jsou pohony a senzory.

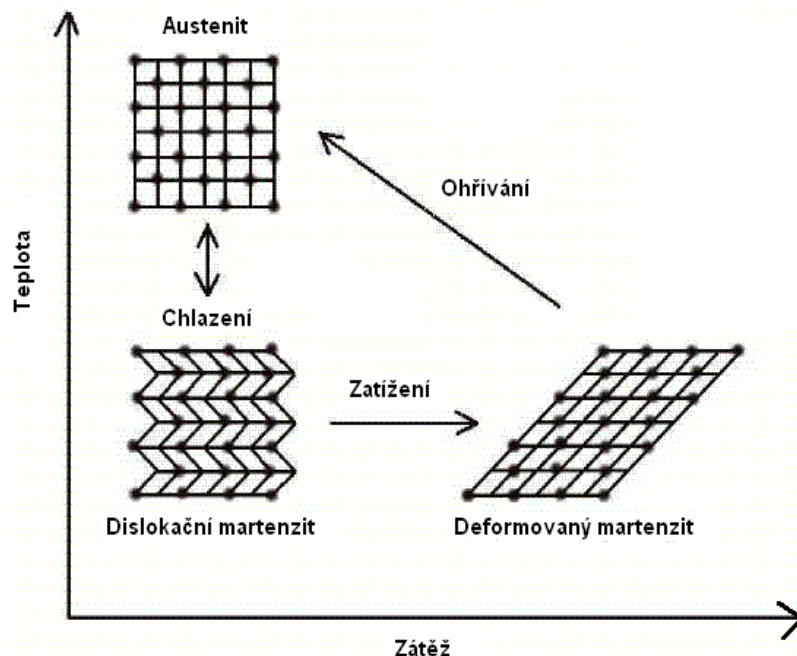
V plně žíhaném binárním systému Ti-Ni bývá obvykle dodržena jen transformace $B2 \leftrightarrow M$. Transformace fází $B2 \leftrightarrow R$ může probíhat mnoha různými způsoby. Přidáním třetí složky jako Fe a Al je účinná při potlačení $B2 \leftrightarrow M$ transformace za nižší teploty [12].

Přechod z fáze martenzitu do fáze austenitu je závislý pouze na teplotě a napětí [13]. Tuto závislost představuje hysterezní křivka znázorněná na obr. 5. Hystereze udává teplotní rozdíl mezi teplotami ohřevu (A_s , A_f) a ochlazováním (M_s , M_f), např. pro NiTi je teplotní hystereze $\sim 30^\circ\text{C}$.



Obr. 5 Hysterezní křivka [13].

Efekt tvarové paměti je pozorován tehdy, pokud je slitina s tvarovou pamětí ochlazena pod teplotu M_f . V této fázi se slitina nachází kompletně v nízkoteplotní martenzitické fázi, která může být snadno deformována. K narušení SMA původního tvaru dochází ohřevem nad



Obr. 6 Schéma tvarově paměťového efektu [1].

teplotu A_f . Teplo převedeno na slitinu je hnací silou pro molekulární přeskupení slitiny [1]. K přeměně deformovaného vzorku v martenzitické fázi dochází po zahřátí, kdy probíhá přeměna martenzit \rightarrow austenit, jak je uvedeno na obr. 6.

2.1.1 Pseudoelasticita

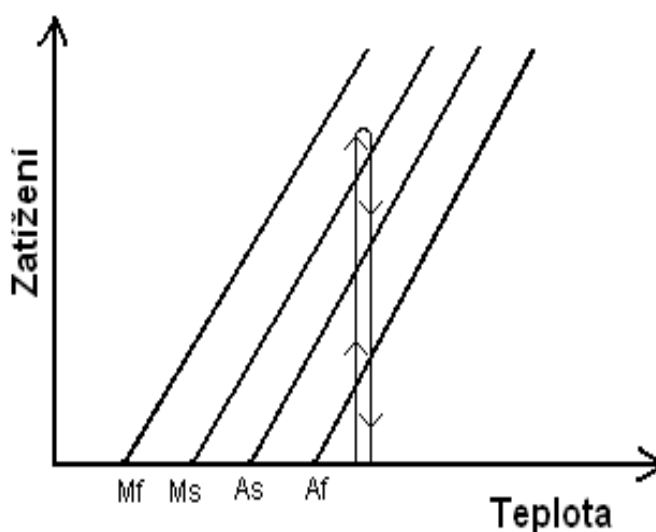
Jev pseudoelasticity, někdy nazývaný superelasticita, je elastická (vratná) fázová přeměna mezi austenitickou a martenzitickou fází krystalu a je charakteristická velkou úrovní deformace při vnějším aplikovaném namáhání. Schéma této přeměny je znázorněno na obrázku 7. Častěji se jedná o reverzibilní pohyb hranic domén během fázové transformace, než jen o prodlužování nebo zavedení defektů v krystalové mřížce [13]. Deformace odpovídá mezi pružnosti a je zcela vratná okamžitě po uvolnění působícího zatížení. Tento jev je vyvolán napětově indukovanou transformací vysokoteplotní fáze na martenzit [14].



Obr. 7 Přechod z austenitu na martenzit při dostatečné teplotě a mechanickém zatížení [15].

Pseudoelasticita materiálů je charakterizována snadnou deformací za vzniku martenzitických desek s přednostní orientací a to způsobuje maximální prodloužení vzorku ve směru působícího napětí. Po odstranění napětí dochází ke zpětné fázové přeměně a vzorek se vrací do původního tvaru.

Pseudoelasticita se vyskytuje ve slitinách s tvarovou pamětí, pokud je slitina zcela složená austenitem (teplota je vyšší než A_f). Zatížení slitiny se zvyšuje až do fáze austenitu, kdy nastane přeměna na martenzit, tento proces je znázorněn na obrázku 8. Zatížení je pohlceno plastickým martenzitem, ale jakmile se sníží zatížení, martenzit začíná transformovat zpět na austenit. Tento jev se využívá v mnoha aplikacích jako jsou rámy brýlí, lékařské a ortodontické nástroje nebo antény v mobilních telefonech [1].

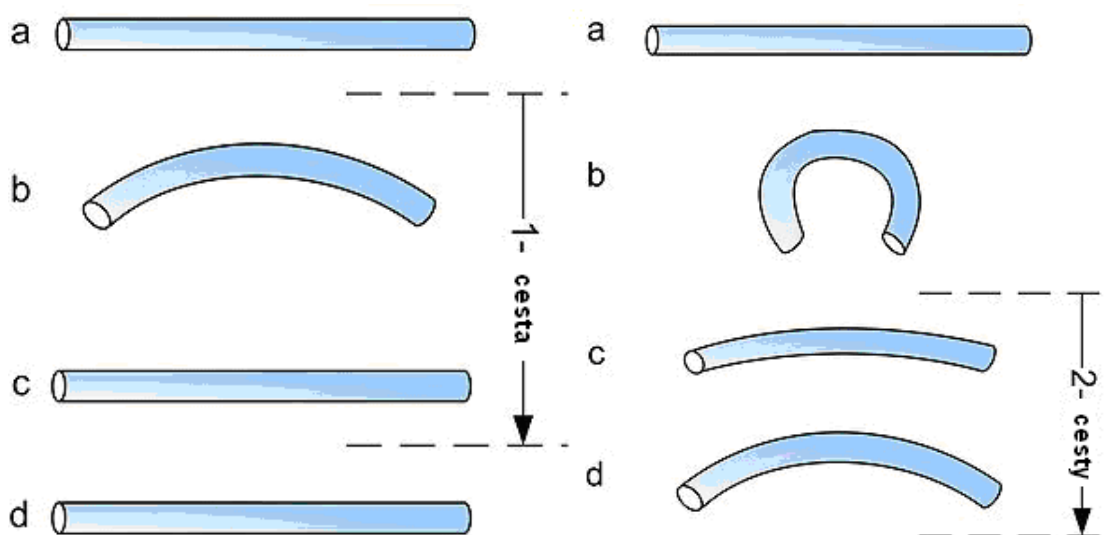


Obr. 8 Pseudoelasticita [1].

2.1.2 Jednocestný a dvoucestný tvarově paměťový jev

Slitiny s tvarovou pamětí prokazují opakovatelnou vratnou změnu tvaru vzorku se změnou teploty. Vratný tvarově paměťový jev je vyvolán tepelně mechanickým zpracováním matrice, který iniciuje změnu strukturní stability jednotlivých fází a změnu substrukтуры v souvislosti se vznikem vnitřních defektů [16].

Deformovaný vzorek při teplotě pod M_f získá zpět původní tvar okamžitě po ohřevu do oblasti stability vysokoteplotní fáze. Tato etapa představuje jednocestný vratný tvarově paměťový jev znázorněný na obrázku 9a. Vzorek ve studeném stavu (pod A_f) může být ohnut nebo natažen a v tomto tvaru zůstane do doby, než se vzorek zahřeje nad teplotu přechodu.



martenzit M_s (a), dodání vratné deformace pro jednocestný jev nebo nevratná deformace pro dvoucestný jev (b), ohřívání vzorku (c), chlazení a opakování (d).

Obr. 9 Jednocestný a dvoucestný tvarově paměťový jev [13].

U dvoucestného tvarově paměťového efektu znázorněného na obrázku 9b si materiál pamatuje dva různé tvary: nízkoteplotní a vysokoteplotní tvar. Cvičením materiálů tzv. tréninkem se generují určité typy mikrostrukturní asymetrie. Za normálních podmínek si vzorek "pamatuje" svůj vysokoteplotní tvar a po zahřátí dochází k transformaci a přechodu na nízkoteplotní tvar [13].

2.2 Paměťové materiály Ni-Ti-Me (Me = Cu, Mo, Co)

Slitiny NiTi mají nejlepší kombinaci účinku tvarové paměti a superelasticity. Tyto vlastnosti mohou být snadno měněny přidáním třetího prvku. Změny vlastností a transformační teploty je nutné znát pro využití v technické praxi.

Z různých studií můžeme zjistit, jak se příměsi chovají:

- Příměsi zvětšující meziatomové síly ve slitině NiTi zvyšují i teplotní hysterezi a naopak.
- Legura bude nahrazovat prvek s obdobnou elektronovou konfigurací. Např. Zr a Hf nahradí atomy Ti a Fe, Co a Pd nahradí atomy Ni.
- Legující prvek se silnou afinitou k jednomu prvku ze slitiny NiTi, nahrazuje atomy druhého prvku.

Ternární systémy vykazují zcela jiné charakteristiky než je tomu u binární paměťové slitiny NiTi. Teplota M_s závisí na charakteru příměsí a způsobu legování. Proto jsou vlastnosti slitin Ni-Ti-Me silně ovlivněny chemickým složením, přípravou a způsobem legování [17]. Vliv legur a nečistot na vybrané vlastnosti je znázorněn v tab. 1.

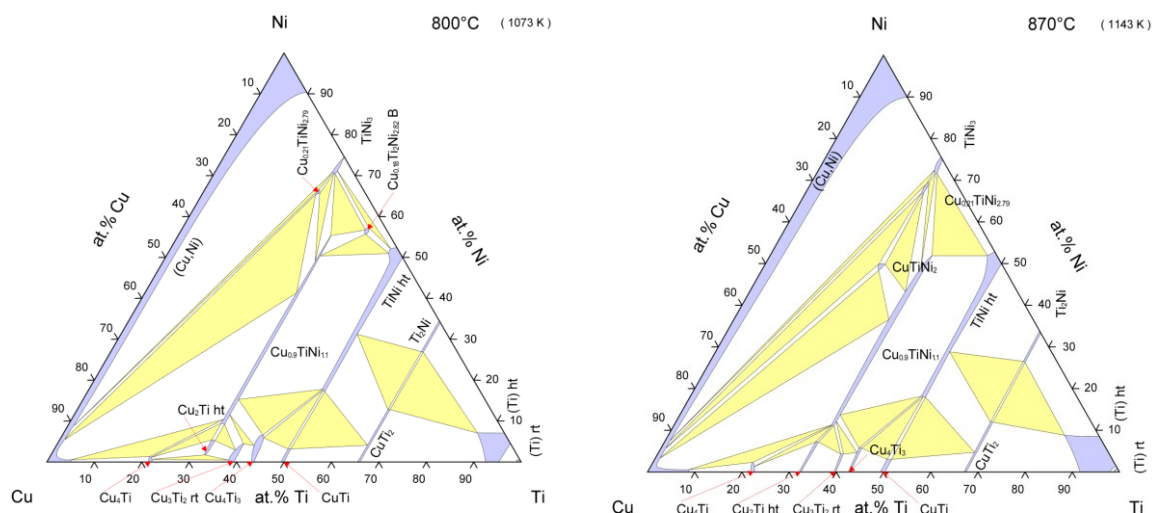
Tab. 1 Schéma ilustrující účinky různých legujících prvků a nečistot na transformační teploty, pevnost a tažnost [18].

	Cu	Co	Cr	Fe	Nb	V	Pb	Pt	Hf	Zr	C	O	N	H
Transformační teploty	→	↓	↓	↓	→	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓
Pevnost	↘	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Tažnost	→	↓	↓	↑	→	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

2.2.1 Systém Ni-Ti-Cu

V systému Ni-Ti-Cu nahrazuje měď nikl. Přibližně se leguje 3 až 30 at. % mědi. Dle obsahu mědi ve slitině mohou nastat dva případy transformace. Při nízkém obsahu mědi do 6 at. % se uskutečňuje jednostupňová fázová transformace $B2 \rightarrow B19'$ jako u slitin binárních NiTi. Při vyšším obsahu mědi probíhá dvoustupňová transformace $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ nebo $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [18]. Slitiny ze systému NiTiCu jsou vysoce stabilní a korozně odolné. Při přípravě těchto materiálů musí být dodrženo přesné chemické složení připravované slitiny k získání materiálů s požadovanými transformačními teplotami [20].

V systému NiTiCu existují dvě eutektické fáze CuTi_2 , která existuje v omezeném rozsahu teplot ($790 - 875^\circ\text{C}$) a NiTi_2 a intermediální fáze CuNiTi (Δ), $\text{CuNi}_{14}\text{Ti}_5$ (Γ), CuNi_2Ti (ψ) a $(\text{CuNi})_3\text{Ti}_2$ (Φ) [21], znázorněné na obr. 10. Ternární diagramy s izotermickým řezem při 800 a 870°C ukazují, že intermediální fáze Φ existuje při teplotě 800°C a zaniká při teplotě 870°C , zatímco fáze ψ existuje při 870°C a zaniká při 800°C dle rovnic [22]:



Obr. 10 Izotermický řez Ni-Ti-Cu systému v atomových procentech při

a) 800°C

b) 870°C [23].

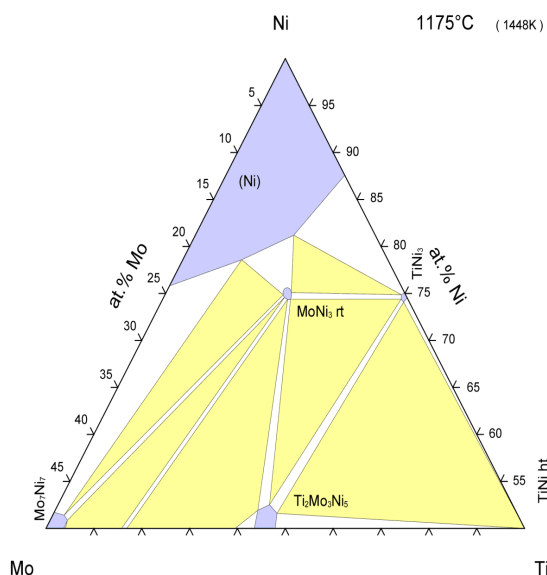
Příznivým účinkem mědi je potlačení vzniku metastabilních precipitátů Ni_4Ti_3 , které by se dále přeměnily na stabilní precipitát Ni_3Ti a vznik fáze $(\text{CuNi})_3\text{Ti}_2$, která způsobuje malou hysterezi [17].

Ternární systém NiTiCu je nejstabilnější slitina, která se používá v ovládací technice pro pohony s velkým množstvím cyklování, jako tlumící materiál aj. Dobrými vlastnostmi mědi v systému NiTiCu jsou :

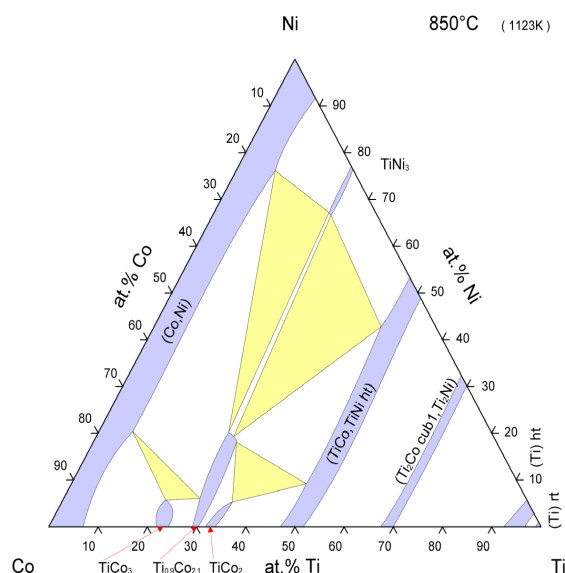
- snížení hystereze,
- stabilní teploty transformace,
- lepší únavové vlastnosti,
- nízké napětí v martenzitické fázi,
- nízký měrný odpor [18].

2.2.2 Systém Ni-Ti-Mo a Ni-Ti-Co

Molybden nahrazuje atomy niklu a tím dochází ke snižování transformační teploty transformace $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ a zvyšuje se mřížkový parametr slitiny. V systému (obr. 11) se vyskytují fáze MoNi_3 s parametrem mřížky $a = 0,55064 \text{ nm}$, $b = 0,44223 \text{ nm}$, MoNi_2Ti , která je stabilní do teplot 1200°C a MoNi_6Ti [10].



Obr. 11 Izotermický řez ternárním systémem NiTiMo pro 1175°C [23].



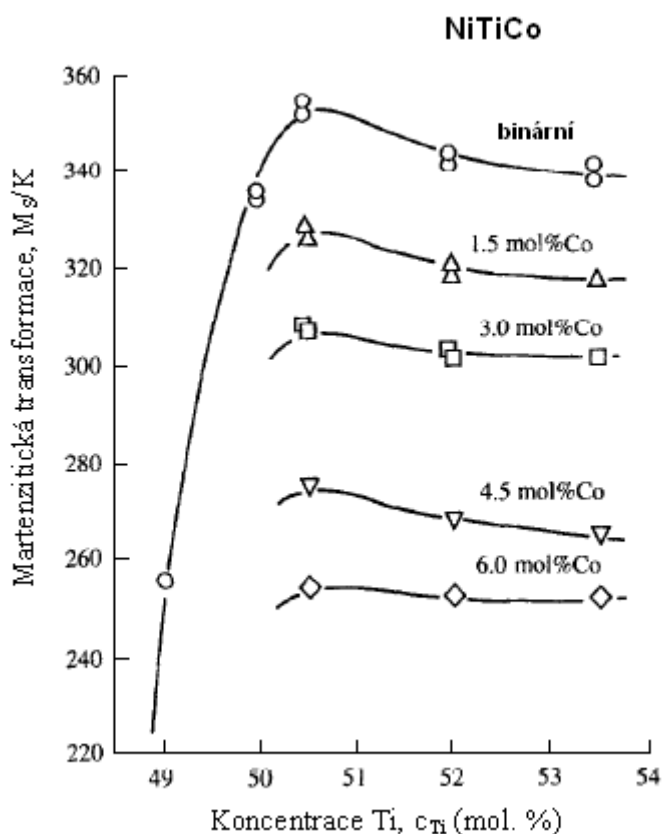
Obr. 12 Izotermický řez ternárním systémem NiTiCo pro 850°C [23].

Ve slitinách NiTiCu molybden vyvolává transformaci $B2 \rightarrow B19$. Při všech uskutečněných transformacích za přítomnosti Mo se zvyšuje kritické napětí pro deformaci skluzem.

Přídavek Fe, Al a Mo výrazně snižuje martenzitické transformační teploty až na teplotu kapalného dusíku,

zlepšují mez pevnosti a tvrdosti. Tvarově paměťová slitina NiTi se využívá jako biomateriál s přídavkem Fe, Mo a Al. Mez kluzu slitiny NiTiFe byla zlepšena přidáním Mo, např. $Ti_{50}Ni_{47}Fe_2Mo_1$ slitina vykazuje mez kluzu 400MPa, což je o 33% vyšší, než je u slitiny $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ [24].

Kobalt nahrazuje nikl v množství do ~ 5,5 at. % a stabilizuje pseudoelastické vlastnosti. V systému NiTiCo na obr. 12 se vyskytují intermediální fáze NiTi, $NiTi_2$, $CoTi_2$, $CoTi$ a ternární fáze $(Ni,Co)Ti$ a $(Ni,Co)Ti_2$. Na obr. 13 je znázorněná závislost koncentrace Ti na teplotě martenzitické transformace M_S v systému NiTiCo. Teplota M_S je nižší



Obr. 13 Koncentrační závislost Ti na M_S pro slitiny NiTiCo [25].

s klesající koncentrací Ti, pod 50,5 at. %. Pokud je koncentrace Ti vyšší jak 52 at. %, teplota M_S na obsahu Ti nezávisí [25]. Tato slitina má největší uplatnění v zubním lékařství.

2.2.3 Systémy Ni-Ti-Me (Me = Hf, Zr, aj.)

V závislosti na požadovaných vlastnostech pro širokou oblast aplikace byly vyvinuté slitiny NiTi s přídavkem legujících prvků. Přidání V, Cr, Mn, Al, Fe se snižuje teplota transformace zatímco Pb, Pt, Hf, Zr, Au teploty transformace se zvyšují. Fe a Nd teplotní

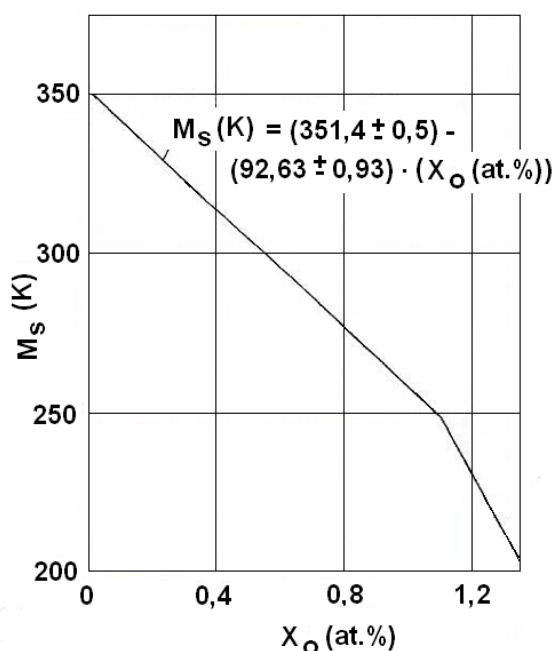
hysterezi zvyšují. Vliv těchto legujících prvků na pevnost a tažnost slitin jsou uvedeny v tab. 1.

Hf a Zr při legování nahrazují atomy Ti z 10 až 30 %. Obě legury zvyšují teploty transformace a využívají se pro vysokoteplotní aplikace. Díky nízkým nákladům na výrobu a dobré tvářitelnosti jsou slitiny NiTiHf a NiTiZr velmi atraktivní a musí být víc prostudovány [26]. Během přípravy těchto slitin je známa velká mikrostrukturní různorodost. U slitiny NiTiHf tato nehomogenita struktury významně neovlivňuje martenzitickou transformaci, naopak je to u slitiny NiTiZr. Slitina NiTiZr je velmi náchylná k praskání během tuhnutí a rychlého ochlazování po teplem zpracování tvorbou fáze $(\text{TiZr})_2\text{Ni}$.

2.2.4 Vliv intersticiálních prvků

Výrazný vliv na mechanické a tvarově paměťové vlastnosti má obsah plynů ve slitině. Tyto vlastnosti slitin NiTi jsou ovlivněny obsahem příměsí, jako jsou O_2 , N_2 , H_2 , C. Obsah plynných příměsí závisí hlavně na způsobu tavení.

Tvorbou karbidu titanu a oxidu titanu v Ni-Ti dochází k posuvu koncentrací jednotlivých prvků a tím také ke změně teploty přeměny. Uhlík vytváří ve slitině NiTi tuhý roztok TiC. Kyslík vytváří sloučeniny typu Ni_2O , Ti_3O_5 , $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$, které existují jen za určitých podmínek [17]. Obsah kyslíku ve slitině hraje velmi významný vliv na teplotu martenzitické přeměny (teplotu martenzit start). Při vzrůstu obsahu kyslíku dochází k posuvu transformačních teplot směrem k nižším hodnotám, jak je ukázáno na obr. 14. Vodík je citlivý na koncentraci a teplotu a do slitiny může být absorbován při elektrolytickém leštění, povlakování a alkalickém čištění. Vodík vyniká svou difuzivitou a vznikem hydridů, které se postupně rozkládají a dochází ke zkřehnutí slitin.



Obr. 14 Vliv kyslíku na teplotu martenzitické přeměny [27].

Slitiny na bázi Ni-Ti-Me jsou nejčastěji taveny ve vakuově indukčních pecích obloukovým tavením a v plazmových pecích. Obsah plynných příměsí je možné omezit procesem tavení za sníženého tlaku nebo v inertní atmosféře (Ar, He) o dostatečné čistotě, jinak dochází ke kontaminaci slitiny kyslíkem a dusíkem. Doporučovaná je čistota min. 4N6, příp. 4N8 [28]. Zásadní vliv na výslednou kvalitu slitiny má materiál kelímku. Nejvhodnější kelímky pro tavení jsou grafitové. Zde může být zanedbán obsah kyslíku. Avšak je třeba brát v úvahu absorpci uhlíku, která roste s teplotou a dobou kontaktu taveniny s kelímkem. Zcela nevhodné jsou kelímky z oxidických materiálů (Al_2O_3 a MgO) [28].

2.2.5 Další významné paměťové materiály

Tvarově paměťový efekt byl poprvé objeven u slitiny AuCd. Od té doby byl paměťový efekt objeven u řady dalších slitiny, jako je např. běžná mosaz Cu_3Zn , Cu_3Al , CuAlNi , CuAl Mn , TiNb .

Slitiny s tvarovou pamětí (SMA_S), jako CuAlNi , NiTi , CuZnAl a AuCuZn získaly velkou pozornost v posledních letech vzhledem k jejich aplikaci v aktivních strukturách, pohonech a lékařství. Měděné slitiny s tvarově paměťovým efektem jsou velice atraktivní, protože mají nižší cenu, dobře se zpracovávají a neoxidují. V porovnání s NiTi slitinou mají nižší pevnost a častěji podléhají degradaci [29]. Ke zlepšení mechanických vlastností se přidávají legující prvky Ti, Ni, Zr. Systémy CuAlNi vynikají svou jednoduchostí v přípravě. Oproti tomu jsou jeho mechanické vlastnosti komplikované vznikem dvěma různými krystalografickými strukturami martenzitu, ortorombickou a monoklinickou. Tím dochází ke vzniku mezikrystalové praskliny při nízkém počtu tepelných nebo mechanických cyklů [30].

Zdokonalováním letecké techniky vznikají materiály s vysokou pevností a stabilitou při vysokých teplotách a nízkou hustotou. Slitiny hliníku a titanu jsou připravovány směrovou krystalizací, kdy zrna krystalu mají stejnou orientaci a vzniká struktura blízká monokrystalu. Slitina Ni_3Al legovaná Ti nebo Hf zvyšuje plastickou deformaci [31].

2.3 Zpracování slitin na bázi NiTiMe

NiTi tvarově paměťové slitiny (SMAs) jsou atraktivní, neboť vykazují vynikající strukturní a funkční vlastnosti. Je dobře známo, že vlastnosti binárních slitin NiTi mohou být změněny přidavkem dalších legujících prvků a to je využíváno k tomu, aby řídily a modifikovaly mikrostruktury slitin a teplotu martenzitické transformace. Teploty transformace NiTi slitin jsou extrémně citlivé na malou změnu Ni nebo Ti koncentrace a proto extrémní citlivost ukládá přísný požadavek na řízení procesů během tavení. Kontaminující látky jako C, O, N a H musí být kontrolovány během tavení. Tvarově paměťové slitiny obsahující cca 50 hm.% Ti jsou extrémně reaktivní při teplotě tavení. Titan se chová jako tzv. getr a silně reaguje s kyslíkem, dusíkem a uhlíkem a tvoří oxidy, nitridy a karbidy.

NiTi slitiny byly produkovány různorodostí metod včetně tavení, práškové metalurgie, vysokoteplotní syntézou, explozivní kompresí a mechanickým legováním. Díky jejich jednoduchým tavicím procesům se staly atraktivními. Aby se slitiny vyhnuly znečištění z okolní atmosféry a zajistila se vysoká čistota ingotu, musí tavení probíhat ve vakuu nebo ochranné atmosféře.

Široce užívané procesy výroby jsou vakuové obloukové tavení (VAR) a indukční vakuové tavení (VIM). Oba procesy jsou komerčně využívány. Jsou produkovány ingoty různých velikostí. Ternární slitiny, jako NiTiCu nebo NiTiNb, mohou být připraveny ve dvou stupních. Prvním krokem je tavení binární slitiny a poté přidání třetího prvku [18, 26].

2.3.1 Vakuové indukční tavení (VIM)

VIM je levný a široce využívaný proces pro komerční produkci NiTi slitin. Vakuum je používáno k zamezení kontaminace taveniny atmosférou. Obecně jsou používány velkokapacitní kelímky z grafitu pro minimální uhlíkové znečištění roztaveného kovu. CaO kelímky jsou také používány k získání ingotu s uhlíkovými a kyslíkovými hodnotami znečištění méně než 500ppm. Kelímky z oxidu hlinitého a hořečnatého jsou nevhodné, protože tyto oxidy se rozkládají v roztaveném NiTi a to má za následek ingot s velmi vysokým obsahem kyslíku.

Metoda VIM je používána pro vysokou kvalitu ingotů. Výhodou metody je přesná kontrola teploty, kvůli minimalizaci reakce mezi taveninou a kelímkem.

Grafitový kelímek je obklopen indukční cívkou, která je chlazená vodou. Cílem je zahřátí a roztavení vířivými proudy vyprodukovanými z magnetického pole, které je vygenerováno indukční cívkou. Elektrodynamické síly mají za následek míchání roztaveného kovu a tím zajištění větší chemické a mikrostrukturní stejnorodosti v ingotu [18]. Ternární systémy jako NiTiFe, NiTiCu jsou během tavení chemicky stejnorodé, neboť Fe a Cu mají nízký bod tání. Na základě nerovnoměrnosti solidifikačních procesů je mikrostruktura nehomogenní. Zde patří systémy NiTiHf, které neovlivňují martenzitickou transformaci a systém NiTiZr, který naopak ovlivňuje charakteristické rysy martenzitické transformace a během tuhnutí a chlazení po tepelném zpracování je slitina NiTiZr náchylná k praskání [26].

Stinnou stránkou VIM je uhlíkové znečištění ingotu z grafitového kelímku. Pokud je teplota tavení udržována pod 1450°C, obsah uhlíku v ingotu je nízký a může být řízený mezi 200 a 500ppm. Dalším důležitým parametrem k zajištění sníženého obsahu uhlíku ve slitině je uspořádání vsazky v kelímku. Proto se grafitový kelímek vykládá disky Ti a během tavení vzniká vrstva TiC, která se tvoří na rozhraní kelímek-tavenina.

2.3.2 Vakuové obloukové tavení (VAR)

Vakuové obloukové tavení je sekundární postup pro výrobu kovových ingotů se zvýšenými chemickými a mechanickými vlastnostmi pro vysoce náročné aplikace, jako je biomedicína a letectví [13]. Je to časově náročný a nákladný proces a používá se pro speciální oceli, nikl, titan atd.

Ve VAR procesu je užívaná odtavná elektroda. Tavení a tuhnutí je uskutečněno ve vodou chlazeném měděném kelímku. Proto dochází k minimálnímu znečištění kelímek. VAR ingoty jsou obecně vysoké čistoty a neobsahují uhlíku víc než 200ppm. Výhodou této metody je, že drží reakci mezi materiálem formy a roztaveným kovem v minimu. Při VAR tavení je ingot taven v malé zóně a z toho důvodu je ingot chemicky nehomogenní. Proto je nezbytné tavení ingotu několikrát opakovat, aby se dosáhla přijatelná chemická homogenita [18].

Využití této techniky oproti tradičním metodám, představuje několik výhod:

- Rychlost tuhnutí roztaveného materiálu může být přísně kontrolována. To umožňuje vysoký stupeň kontroly mikrostruktury, stejně jako schopnost minimalizovat segregaci.

- Plyny rozpuštěné v tekutém kovu při tavení, jako je dusík, kyslík a vodík vyprchávají do vakuové komory.
- Koncentrace prvků, jako je kyslík, uhlík, síra a hořčík, je oproti jiným metodám nižší.
- Pórovitost a segregace jsou eliminovány.
- Některé kovy a slitiny, jako je Ti, nemohou být taveny v peci bez použití ochranné atmosféry [13].

Nejčastěji používanými kovy pro přípravu metodou VAR je čistý titan a titanové slitiny, které jsou zpracovány dvojitým nebo trojitým přetavením a niklové slitiny pro letecké aplikace [32].

Metoda VIM doplněná metodou VAR je kombinovaná k tomu, aby se získal ingot s větší mírou homogenity. Tyto ingoty jsou nazývány VIM/VAR ingot [18].

2.3.3 Tavení slitin v plazmové peci, elektronovým svazkem (EBM)

Materiál připraven plazmovým zonálním tavením se nachází v měděném vodou chlazeném krystalizátoru pod plazmovým hořákem. Plazmotvorným plynem je argon. Je potřeba použít co nejčistšího argonu. Používáním plazmového hořáku lze dosahovat vysokých a snadno regulovatelných teplot [17]. Ve srovnání s VAR metodou, využití plazmové peci přináší menší znečištění taveného materiálu grafitem a zabraňuje naplynění kovu použitím inertní atmosféry. Nevýhodou této metody je nižší odplynění taveného kovu a použití vysoce čistého argonu .

Tavení elektronovým svazkem (EBM) ve vakuu je proces známý od roku 1950 a byl značně užívaný pro tavení a rafinaci vysokotavitelných kovů jako Mo, Ta, Nb a W a také reaktivní kovy jako Ti, Zr, Hf a jeho slitiny. EBM proces je také využíván pro tavení NiTi slitin, kde vsazku tvoří práškový kov. K uhlíkovému znečištění v EBM dochází velmi málo, neboť tavení je uskutečněné ve vodou chlazeném měděném kelímku a obsah oxidů v ingotu je také velmi nízký. Obsah uhlíku v ingotu připraveném metodou EBM je 40krát nižší než v ingotu vyrobeném metodou VIM. Znečištění oxidem je velmi nízké a většinou závisí na obsahu oxidů v surovinách [18].

2.4 Deformace

Síla působící na slitiny s tvarovou pamětí při teplotě nižší než M_s , způsobí, že martenzit se snadno přetransformuje v rozmezí $\pm 10\%$ při daném zatížení na martenzit, který nejlépe odpovídá určitým podmínkám. Při transformaci na energeticky nejvýhodnější stav, nedochází u SMA k pohybu skluzových dislokací, ale pouze k pohybu fázových rozhraní typu dvojčat [13].

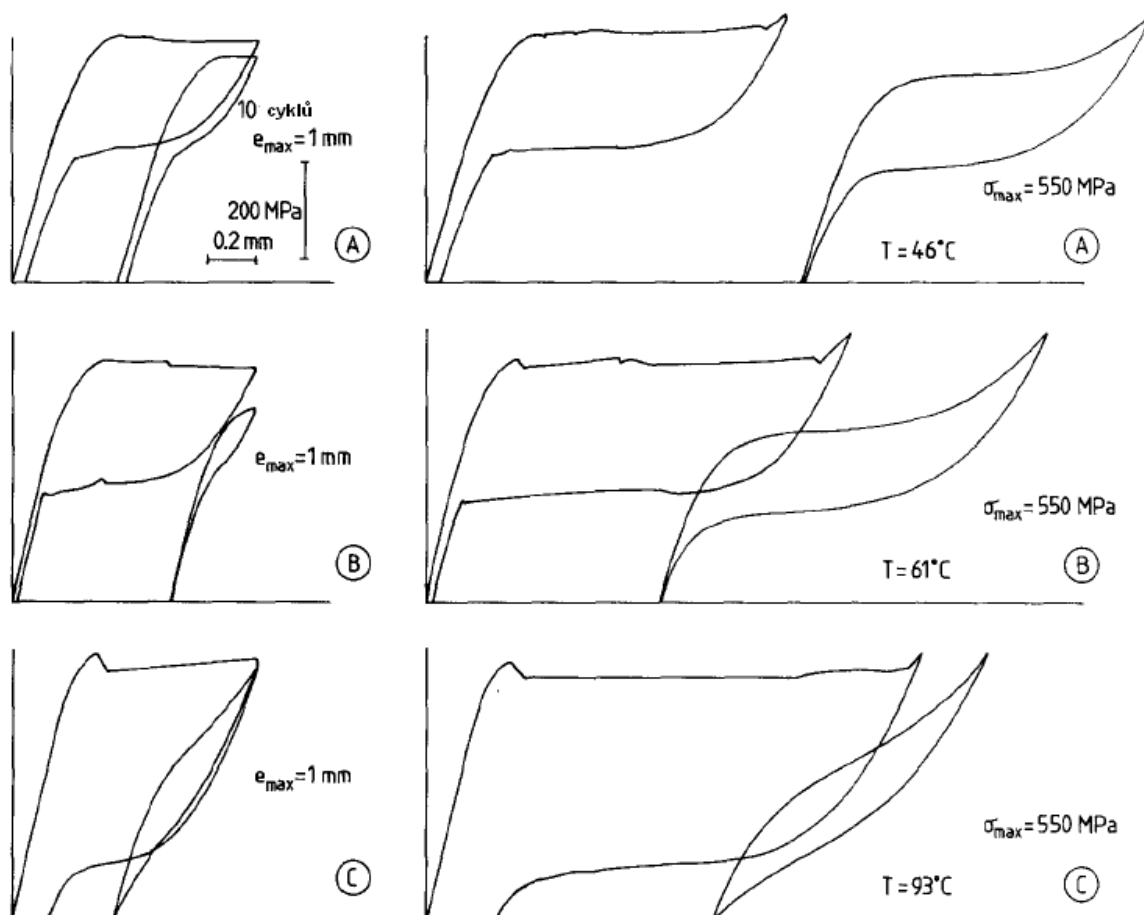
Aplikace slitin v praxi závisí na stabilitě PE při mechanickém zatěžování. Deformace neboli mechanické zatěžování slitin s tvarovou pamětí v pseudoelastickém stavu (PE) ovlivňuje zbytkové prodloužení po odlehčení ϵ_0 , kritické napětí σ_{MS} pro martenzitickou transformaci a množství energie během jednoho cyklu. Stabilita těchto vlastností je ovlivněna zkušební teplotou, obsahem Ni a tepelným zpracováním slitin. Vyšší obsah Ni a vhodné tepelné zpracování vyvolává dislokace a precipitační zpevnění. Nejvhodnější zkušební teplota při cyklickém zatěžování slitin se nachází nejbližte teploty A_f .

Obsah Ni ve tvarově paměťových slitinách má velký vliv při cyklování na veličiny ϵ_0 a σ_{MS} . Napětí σ_{MS} je vždy vyšší ve slitinách a vyšším obsahem Ni a deformační skluz probíhá efektivněji. Naopak ϵ_0 bude vždy větší ve slitinách s nízkým obsahem Ni při nižších počtech cyklování a naopak při vyšších počtech cyklů se ϵ_0 zvětší ve slitinách s vyšším obsahem Ni. Při větších počtech zatěžovacích cyklů ϵ_0 roste, zatímco σ_{MS} a σ_s klesá. TiNiCu slitiny mají nízké hodnoty σ_s a deformaci skluzem probíhá snadněji než u TiNi slitin. Vyšší obsah niklu snižuje teploty transformace a růst kritického napětí pro skluz [32].

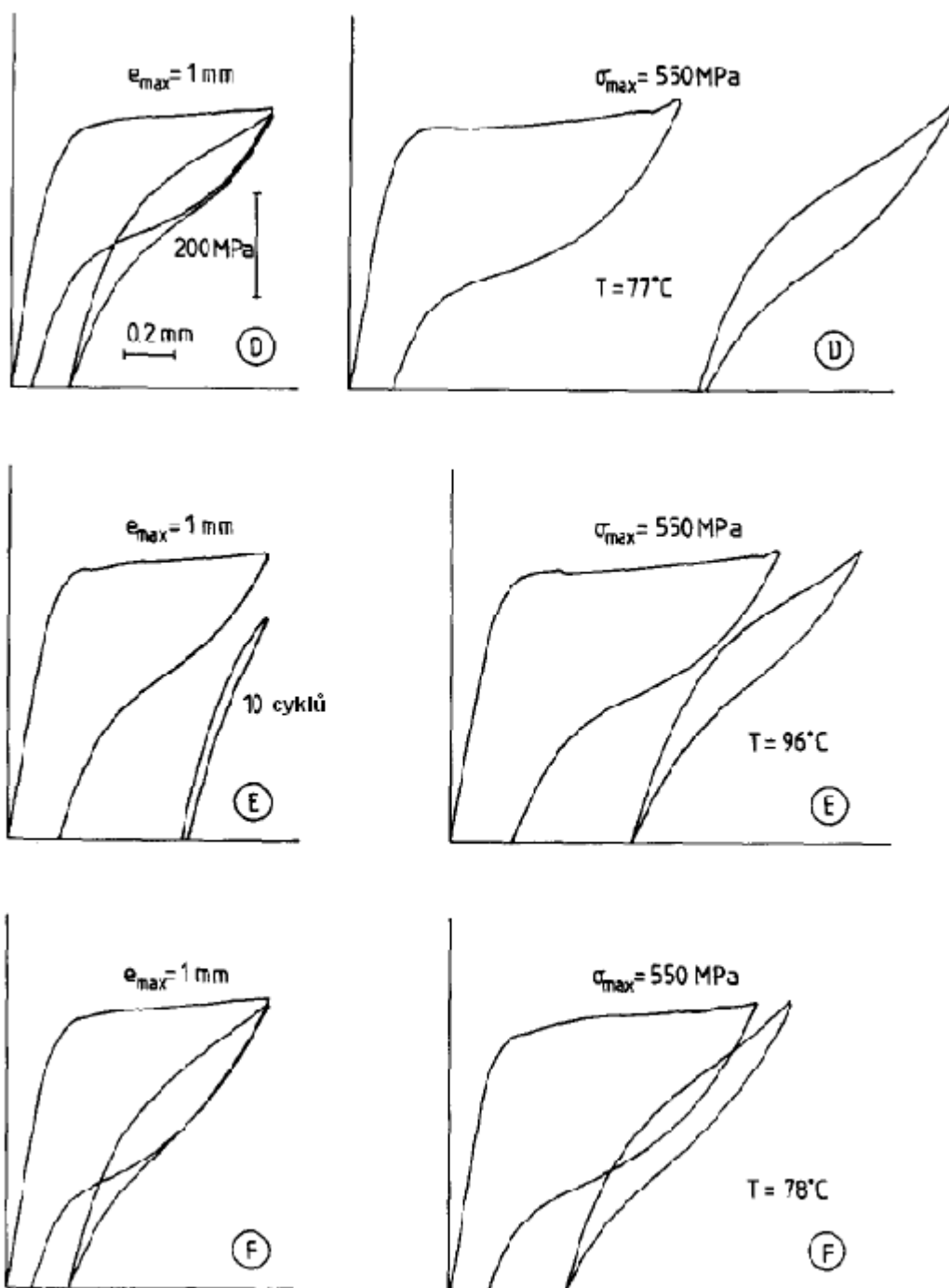
Na obr. 15 jsou zobrazeny slitiny NiTi a NiTiCu po 50 cyklech při tvrdém cyklování ($\epsilon_{max} \sim 1 \text{ mm}$) a měkkém cyklování ($\sigma_{max} = 550 \text{ MPa}$), které jsou prováděny při teplotách a složení uvedených v tab. 2. Obr. 15 znázorňuje diagram napětí - prodloužení pro první a poslední cykly pro Ti-Ni slitiny. Všechny tyto diagramy ukazují typické PE chování. Podle porovnání prvního cyklu v diagramu slitin A, B a C je zjištěno, že zbývající napětí je malé ve slitinách A, B s vyšším obsahem Ni a vyšší napětí ve slitině C. To znamená, že obsah Ni ovlivňuje zvýšení kritického napětí σ_s po deformaci skluzem. Hystereze, která je měřená při odlehčení, je malá ve slitinách A a B a velká ve slitině C. Velkou hysterezi ve slitině C lze vysvětlit zvýšením hustoty dislokací ve stavu před zatížením. Obr. 16 představuje podobný diagram napětí - prodloužení pro Ti-Ni-Cu slitin. Obsah Ni ve slitině F, D a E. Mezi prvními deformačními cykly je zbytkové napětí nižší ve slitinách F a D s vyšším obsahem Ni slitiny než ve slitině E s nižším obsahem Ni [32].

Tab. 2 Složení kompozitu, transformační a zkušební teploty [32].

Slitina	Obsah prvků (at. %)			Transformační teploty (°C)				Zkušební teplota (°C)
	Ti	Ni	Cu	Mf	MS	AS	Af,	
A	49,0	50,9	-	-115,8	-30,7	1,9	44,6	46
B	49,5	50,5	-	-77,8	-18,5	9,0	53,0	61
C	50,0	50,0	-	-28,0	37,5	48,2	77,8	93
D	49,0	41,0	10,0	7,6	29,8	34,5	50,0	77
E	50,0	40,0	10,0	20,9	41,4	52,7	66,6	96
F	48,5	41,5	10,0	14,4	37,5	42,6	60,6	78



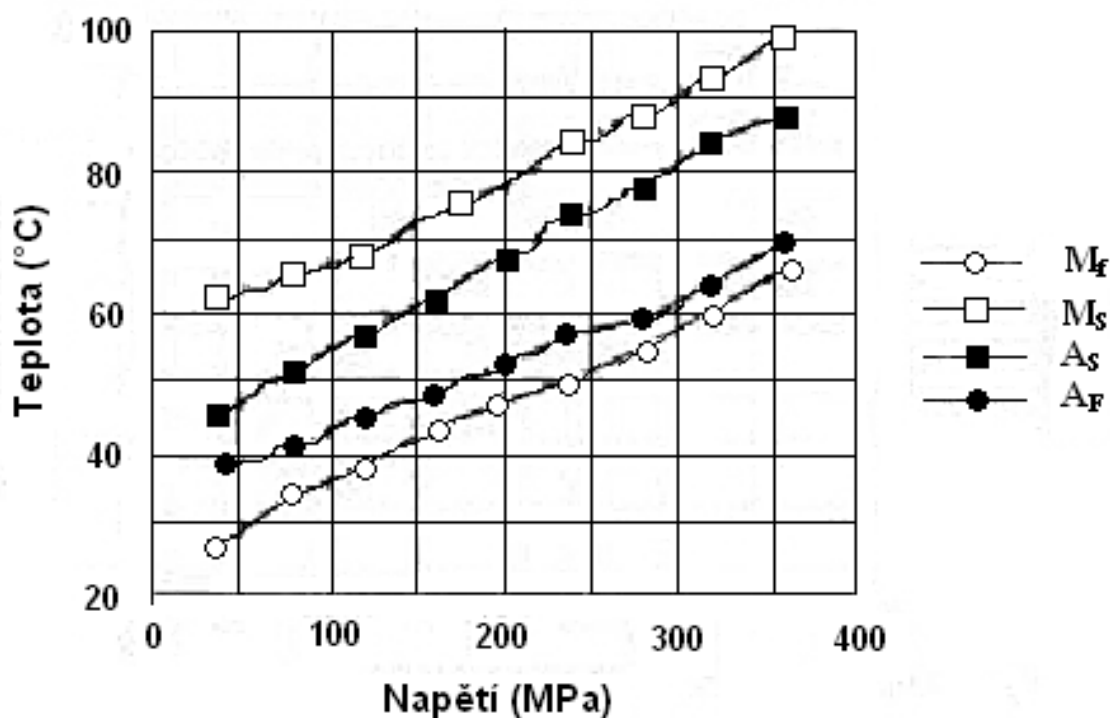
Obr. 15 Diagram napětí – prodloužení pro první a 50. cyklů pro slitinu NiTi [32].



Obr. 16 Diagram napětí – prodloužení pro první a 50. cyklů pro slitinu NiTiCu [32].

2.5 Měření transformačních charakteristik

Jev tvarové paměti a s tím spojená martenzitická transformace je charakterizována teplotami transformace, kdy je důležitá jejich znalost pro správné využití v praxi. Při ohřívání nebo chlazení, nejsou NiTi slitiny během fázové přeměny podrobeny jedné konkrétní teplotě [33]. Důležitou charakteristikou je teplota T_R počátku vzniku R-fáze a M_f . Teploty transformace a stabilita jednotlivých fází jsou citlivé na chemické složení a tepelné zpracování daného materiálu. Změna procentuálního obsahu niklu ve slitině NiTi, legování dalšími kovy, přítomnost nečistot, velikost deformace a jiné faktory ovlivňují transformační teploty a tím i hysterezi teploty transformace. Obrázek 17 ukazuje lineární závislost napětí na transformačních teplotách. Obsah mědi ve slitině NiTi snižuje hysterezi o 10 až 15°C, kdežto niob a kobalt rozšiřují oblast hystereze o více než 100°C [33]. Pro stanovení teplotních intervalů existuje celá řada postupů. Mezi nejpoužívanější techniky měření transformačních teplot patří především metoda rezistometrická, dilatační (deformační), DTA a DSC [34].



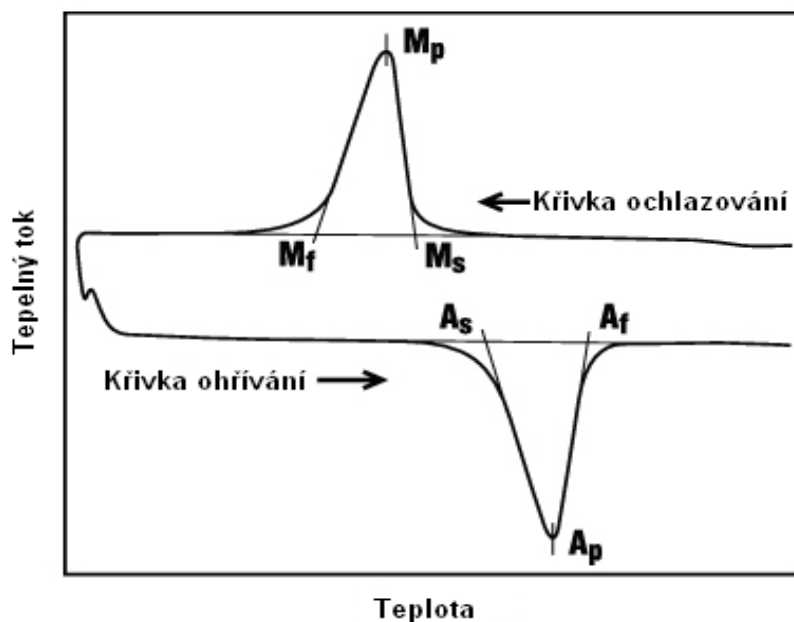
Obr. 17 Závislost teploty transformace na napětí [35].

2.5.1 Metoda DTA

Diferenční termická analýza DTA je termoanalytická metoda, při které se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku pomocí fyzikálních nebo chemických změn lineárním ohřevem nebo ochlazováním. Metoda je založena na srovnávání skutečného a referenčního (srovnávacího) vzorku při ohřívání a ochlazování, který je definován zvoleným teplotním programem. Zjištěný rozdíl teplot obou vzorků je pak vyneseno v čase nebo při teplotě (DTA křivka nebo termograf). Křivka DTA poskytuje údaje o transformaci, která je spojena se změnou entalpie ΔH . Pokud je výsledná teplota ΔT , zjištěná rozdílem teplot vzorku skutečného a referenčního, záporná, jedná se o endotermní efekt a probíhá tvorba austenitu $B19' \rightarrow B2$ ($A_S \rightarrow A_f$). Pokud je výsledek opačný a teplota ΔT je kladná, jedná se o exotermní proces a probíhá zpětná transformace austenitu $B2 \rightarrow B19'$ ($M_S \rightarrow M_f$). Při více stupňové transformaci je na křivce znázorněno více píků [34].

2.5.2 Metoda DSC

Diferenční skenování nebo snímací metoda je termická analýza vycházející z principu metody DTA. Během metody se vzorek lineárně ohřívá a rychlost tepelného toku ve vzorku



Obr. 18 Křivka DSC [33].

se plynule měří. Principem metody DSC jsou dva nosiče. Odporový teploměr a topný člen, který slouží jako primární teplotní kontrola pro skutečný a srovnávací vzorek. V závislosti na čase nebo teplotě se měří elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Získané křivky s píky (obr. 18) jsou podobné jako u metody DTA. Pík směřující nahoru značí endotermní děj a dochází k austenitické transformaci a pík znázorněn směrem dolů značí děj exotermní a martenzitickou transformaci. Naopak je tomu u metody DTA. Výhodou této metody je aplikace malých vzorků a velmi přesného měření hodnot teplotní energie [34].

2.5.3 Rezistometrická metoda

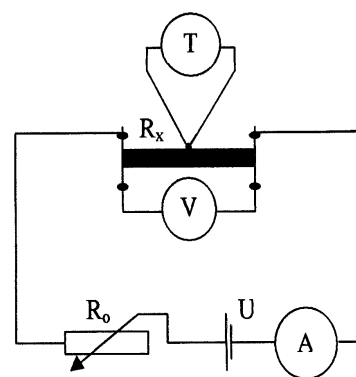
Podstatou měření rezistometrickou metodou je závislost měrného elektrického odporu na teplotě při fázové transformaci, kdy mateřská fáze B2, R-fáze a martenzit B19 a B19' mají různé elektrické odpory. V závislosti na chemickém složení a legování slitin získáváme různý typ závislosti elektrického odporu na teplotě.

Ohřev vzorku probíhá v tzv. topném hnízdě neboli elementu pro rovnoměrný ohřev a ochlazování probíhá v párách tekutého dusíku, který má rozsah pracovních teplot cca -195°C až 180°C . Hodnoty změn teplot jsou měřeny pomocí termočlánku přivařeném ke vzorku.

Při ochlazování je martenzitická transformace definovaná poklesem elektrického odporu a místo změny sklonu křivky elektrického odporu na teplotě určuje teplota M_s . Se vznikem R-fáze je spojen nárůst elektrického odporu v důsledku strukturních změn a změna určuje teplotu počátku vzniku R-fáze. Při poklesu elektrického odporu vzniká přeměna na martenzit B19' transformacemi $B2 \rightarrow B19'$ nebo $R \rightarrow B19'$.

Při ohřevu probíhá zpětná transformace na austenit B2 dle transformace $B19' \rightarrow B2$ a dochází ke změně sklonu křivky v závislosti na změně elektrického odporu. Vznikne-li R-fáze podle transformace $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, je průběh charakterizován vzrůstem elektrického odporu. Výsledným záznamem závislosti elektrického odporu na teplotě jsou křivky s píky související se vzrůstem vnitřního odporu [34].

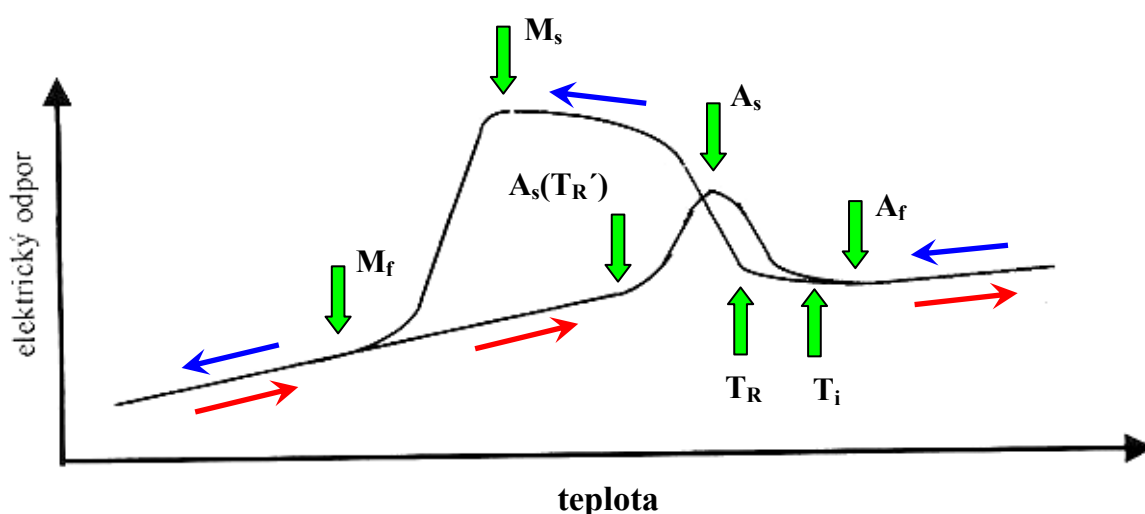
Měření hodnot se provádí na čtyřbodovém



Obr. 19 Schéma čtyřbodového zapojení [17].

zapojení vzorku v elektrickém obvodu, který je znázorněn na obr. 19. Vzorkem prochází napětí U přes regulační odpor R_X . Během měření je procházející proud konstantní a pro zjištění požadovaných hodnot transformačních teplot stačí měřit napětí na vzorku.

Výsledný záznam měřený rezistometrickou metodou je zobrazen na obr. 20. Jsou zde zobrazeny křivky pro ochlazování a ohřev a jednotlivé šipky naznačují změnu teploty. V důsledku změny teploty může docházet k nestabilitě původní mřížky a energetické modifikaci. Teplota T_i představuje lineární pokles tzv. nesouměřitelné fáze, která souvisí s premartenzitickým jevem. Nárůst křivky spojen s elektrickým odporem je znázorněn na obrázku jako počátek vzniku R-fáze (T_R). Při poklesu elektrického odporu probíhá přeměna



Obr. 20 Záznam měřený rezistometrickou metodou [16].

na martenzit $B19'$ (M_s). Transformace pak probíhá podle schématu $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Při ohřevu dochází ke zpětné transformaci na výchozí austenitickou fázi podle schématu $B19' \rightarrow B2$ nebo přes R-fázi podle schématu $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$. Konec martenzitické transformace znázorňuje bod M_f a křivka má opět lineární charakter [36].

2.5.4 Ostatní metody

Pro stanovení transformačních teplot dilatační neboli deformační metodou se využívá trhacích zařízení, kdy výsledkem tahových zkoušek jsou křivky příslušných teplot, z kterých se odvozují jednotlivé transformační teploty [34].

Měřicí techniky Bend - Free Recovery (BFR) či Tube Crush jsou si podobné a slouží pro aktivní měření teploty A_f komponentů. Vzorek dokončeného komponentů (drát, trubka,

stent, atd.) je chlazený pod teplotu M_f a následně je deformovaný. Po zahřátí se vrací zpět do původního tvaru a během tohoto návratu je materiál zaznamenáván se změnou napětí a teploty a výsledkem je příslušný graf hodnot [37].

3 Experimentální část

3.1 Příprava a zpracování vzorků

3.1.1 Příprava slitiny

Pro přípravu experimentálních vzorků byl použit vstupní materiál katodový Ni o čistotě 4N s obsahem nečistot $C = 0,01\%$, $Fe = 0,0048\%$, $Al < 0,0002\%$, $Ti = 0,0056\%$, $O_2 = 0,002\%$, $N_2 = 0,0002\%$ a Ti o čistotě 2N8 s obsahem nečistot $C = 0,025\%$, $Fe = 0,016\%$, $Al < 0,002\%$, $Ni = 0,051\%$, $O_2 = 0,0061\%$, $N_2 = 0,0002\%$, který byl důkladně čištěn mechanicky i chemicky. Vakuové indukční tavení v grafitovém kelímku bylo provedeno v peci Leybold Heraeus IS1/FFF, která je vybavena třístupňovou vývěvou. Pro každou slitinu byl použit jiný kelímek a materiál v kelímku byl náležitě uspořádán. Příkon pece je zhruba 15 kW. Ve vakuové peci byl odstraněn zbytkový tlak a naplněn Ar o čistotě 6N do několika kPa. Tavenina byla odlévána ve formě ingotu o průměru 10 mm, výšce 300mm a hmotnosti 200g. Všechny ingoty byly podrobeny zkoušce obsahu plynu N_2 a O_2 na přístroji LECO TC436 a obsah C na přístroji SPEKTROMAX. Zjištěné výsledky obsahu plynů jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Obsah plynů v jednotlivých slitinách.

slitina	Obsahy plynů a C [hm. %].		
	O_2	N_2	C
N	0,0576	0,0042	0,04
G	0,0548	0,0013	0,035
T	0,0677	0,0024	0,041

3.1.2 Tepelné zpracování

Ingoty byly kovány do průměrů 2,4mm. Z připraveného drátu požadovaných slitin bylo potřeba nařezat vzorky o požadované délce 60mm. Obsah složek jednotlivých slitin ukazuje tab. 4.

Tab. 4 Chemické složení experimentálních slitin.

slitina	Obsah jednotlivých prvků [at. %].				
	Ni	Ti	Cu	Co	Mo
N	46	50	-	4	-
G	40	50	10	-	-
T	44,5	52	5	-	0,5

Všechny vzorky byly žíhány při teplotě 850 °C po dobu 30 min a poté chlazeny vodou a následně válcovány za studena na duostolici při zatížení $\varepsilon = 10, 20, 30\%$. Režimy tepelného zpracování ukazuje tab. 5.

Tab 5. Mechanické zpracování slitin.

	tepelné zpracování
1	základní stav
2	850°C/ 30min (chlazení vodou)
3	stav 2 + $\varepsilon = 10\%$
4	stav 2 + $\varepsilon = 20\%$
5	stav 2 + $\varepsilon = 30\%$

Měření transformačních teplot bylo provedeno pomocí měřicí kartou NI USB -9162 National Instruments se softwarem Labview a výsledná data zpracována pomocí PC. Kapalný dusík byl používán jako chladicí médium. Získané údaje byly zpracovány do konečné podoby s využitím MS Excel.

3.1.3 Příprava vzorků

Vzorky pro metalografické zpracování byly zalisovány do bakelitu na přístroji MHT STANDARD 30, broušeny, leštěny a leptány.

Pro zkoumané slitiny bylo zvoleno jednoduché označení uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Označení vzorků.

	Slitina TiNi	Slitina TiNiCu	Slitina TiNiMo
základní stav	N1	G1	T1
850°C/ 30min	N2	G2	T2
$\varepsilon = 10\%$	N3	G3	T3
$\varepsilon = 20\%$	N4	G4	T4
$\varepsilon = 30\%$	N5	G5	T5

Příprava metalografického výbrusu probíhala na přístroji Kompakt 1031 s automatickým nástavcem MHT APX 010 na brusných papírech o zrnitosti P 60, P 220, P 400, P 600, P 800, P 1000, P 1200, P 1500 a P 2000. Vzorky byly broušeny na brusném papíru po dobu 5 – 10 minut podle potřeby.

Leštění bylo prováděno na plátně -NAP s diamantovými pastami URDIAMANT D6 a D3. Vzorky byly opláchnuty vodou, lihobenzínem a osušeny.

Upravené vzorky byly leptány roztokem o složení H_2O , HF, HNO_3 (5 : 1 : 4) k pozorování mikrostruktury, kdy byl použit inverzní metalografický mikroskop GX51 s kamerou DP12 při zvětšení 50-1000x. Výsledky pozorování jsou uvedeny v kapitole 3.2.1.

3.1.4 Elektronový mikroskop

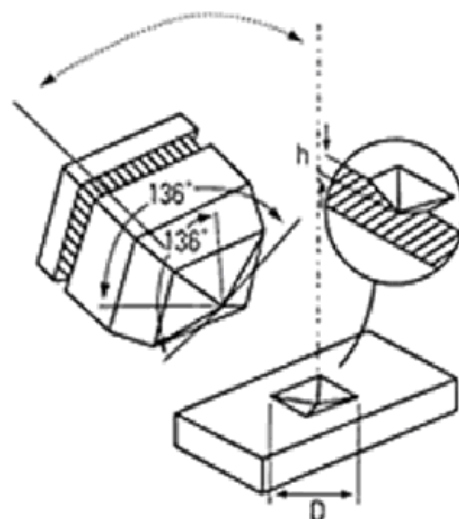
Stanovení složení, pozorování mikrostruktury a fázová analýza slitin N, G a T byly provedeny na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM - 6490LV se sondou EDS INCA X – ACT. Na vzorky byla nanesena pravidelná vrstva koloidního roztoku stříbra a acetonu k zajištění vodivosti vzorků. Vyhodnocení výsledků fázové analýzy elektronovým mikroskopem je uvedeno v kapitole 3.2.2.

Pozorování pomocí SEM je prováděno pomocí odražených sekundárních elektronů (SE), které mají nízkou energii a rychlost oproti metodě zpětně odražených elektronů (BSE). Množství odražených elektronů závisí na atomovém čísle vzorku [38]. Na snímcích jsou světlé oblasti tvořeny těžšími prvky a oblasti tvořené lehkými prvky se jeví jako tmavá místa.

3.1.5 Měření mikrotvrlosti slitin

Vzorky byly měřeny na přístroji Future-Tech s řídicí jednotkou FM-ARS900 a mikrotvrdoměrem FM100. Bylo použito Vickersovy tvrdosti, která je schematicky znázorněna na obr. 21, kdy lze stanovit vliv složení a tepelného zpracování na mikrostrukturu. Hodnoty mikrotvrlosti byly zjišťovány pro všechny slitiny po tepelném zpracování a to N3, N4, N5, G3, G4, G5 a T3, T4, T5.

Tvrdot dle Vickerse je vyjádřena jako poměr zkušebního zatížení k ploše vtisku, jenž se uvažuje jako pravidelný čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou a s vrcholovým úhlem rovnajícím se úhlu vnikajícího tělesa (136°). Hodnocený zkušební vzorek musí mít hladký a rovný povrch a připravuje se jako metalografický výbrus. Zkušební těleso musí být uloženo na tuhé podložce, tak aby se během zkoušky nepohnulo. Vnikající těleso (indentor) se zatlačuje do zkušebního tělesa zkušebním zatížením směřujícím kolmo k jeho povrchu. Doba od počátku zatěžování až do jeho plné hodnoty nesmí být menší než 2 s a větší než 8 s. Jednotlivé vtisky musí být umístěny tak aby byla splněna podmínka, že vzdálenost středů dvou sousedních vtisků musí být nejméně 3násobek průměrné hodnoty úhlopříček vtisku (pro těžké kovy) a nejméně 6násobek v případě lehkých kovů [39].



Obr. 21 Podstata Vickersovy tvrdosti [39].

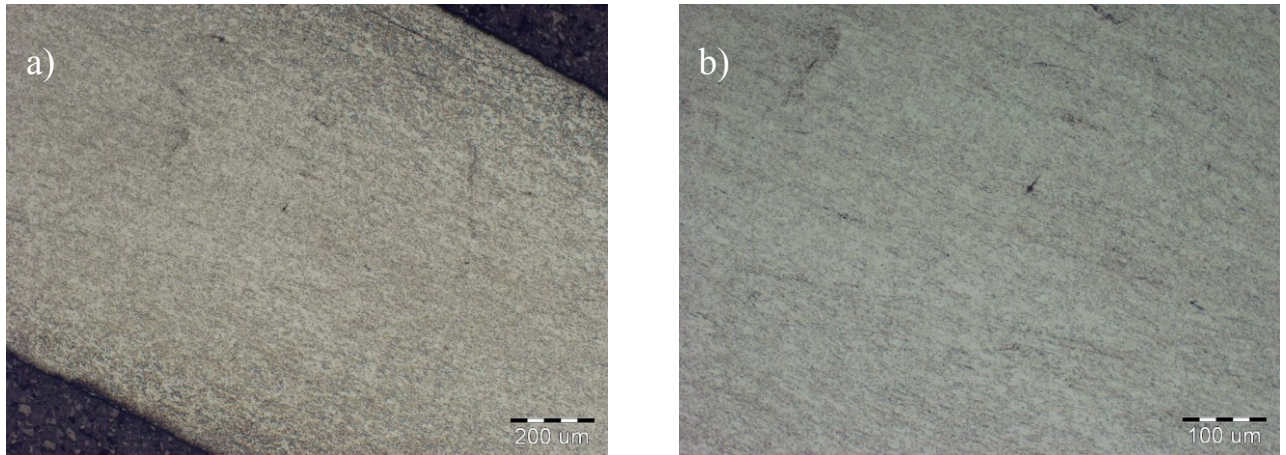
3.2 Výsledky a diskuze

3.2.1 Výsledky metalografického studia

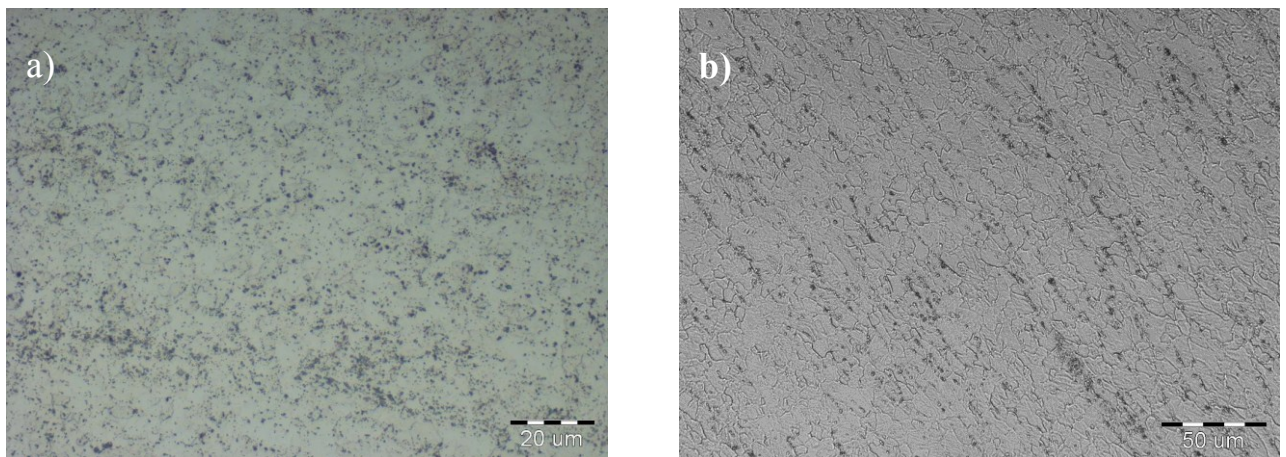
Všechny vzorky byly podrobeny studiu mikrostruktury. Fotodokumentace jednotlivých vzorků je uvedena v pořadí:

- 1) Vzorky slitiny N - TiNiCo (obr. 22, 23)
- 2) Vzorky slitiny G - TiNiCu (obr. 24, 25)
- 3) Vzorky slitiny T – TiNiCuMo (obr. 26, 27)

Slitina typu N

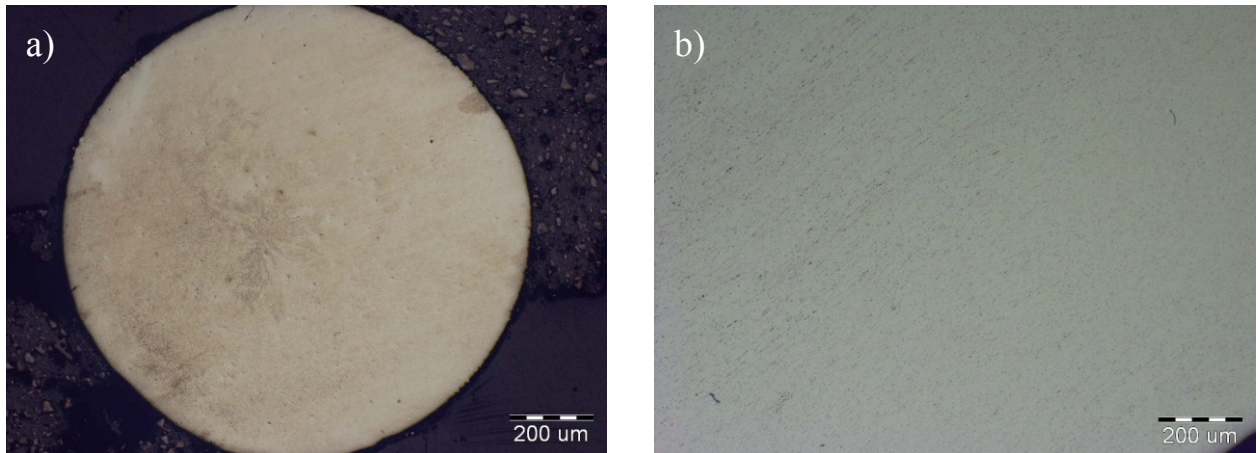


Obr. 22 Mikrostruktura slitiny TiNiCo při různém zvětšení, podélný řez a $\varepsilon = 10\%$. Protažení zrn vlivem tváření.

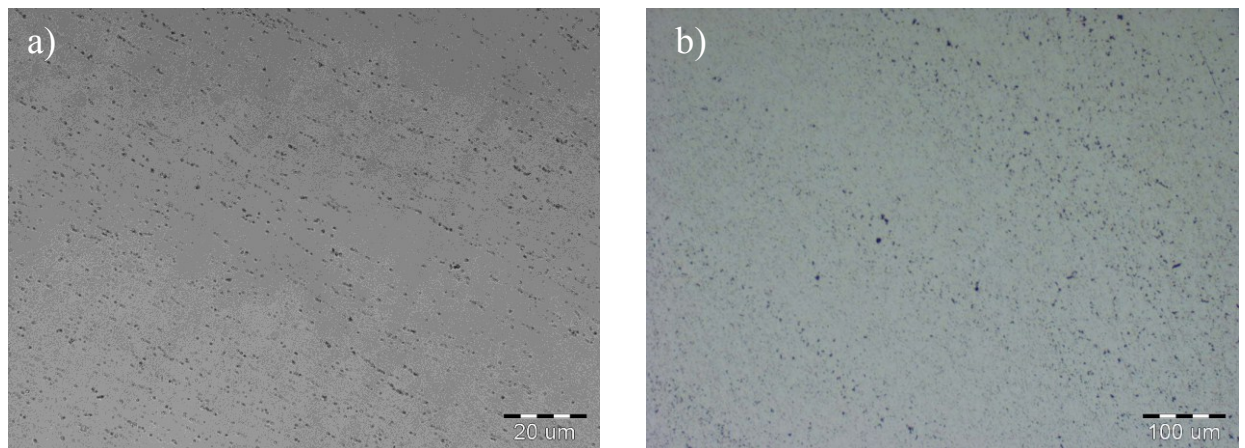


Obr. 23 Mikrostruktura slitiny TiNiCo podélný řez, a) $\varepsilon = 20\%$, b) $\varepsilon = 30\%$, na struktuře lze vidět jemné hranice zrn.

Slitina typu G

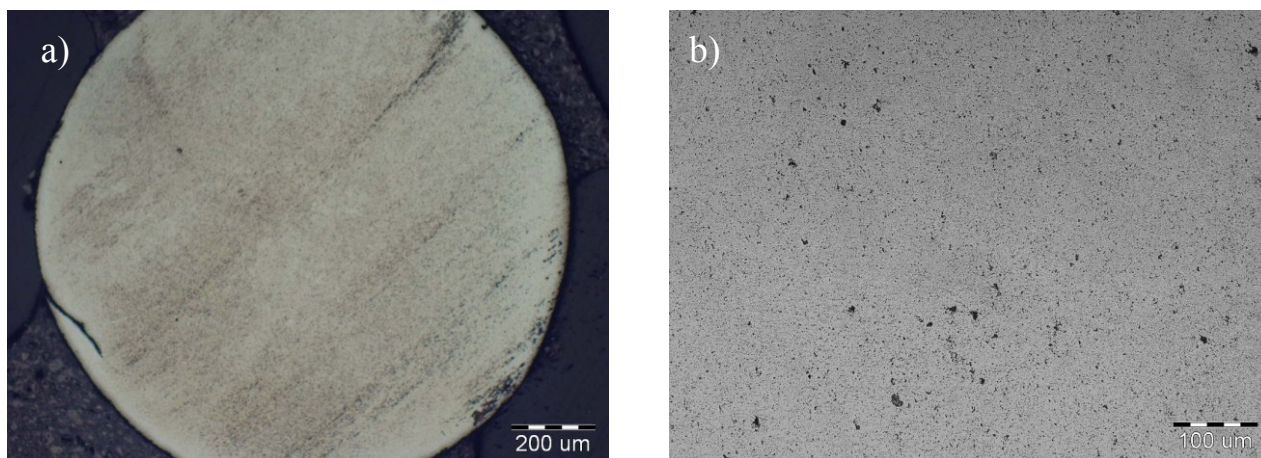


Obr. 24 Mikrostruktura slitiny TiNiCu, a) příčný řez, b) podélný řez. Oba vzorky při $\epsilon = 10\%$.

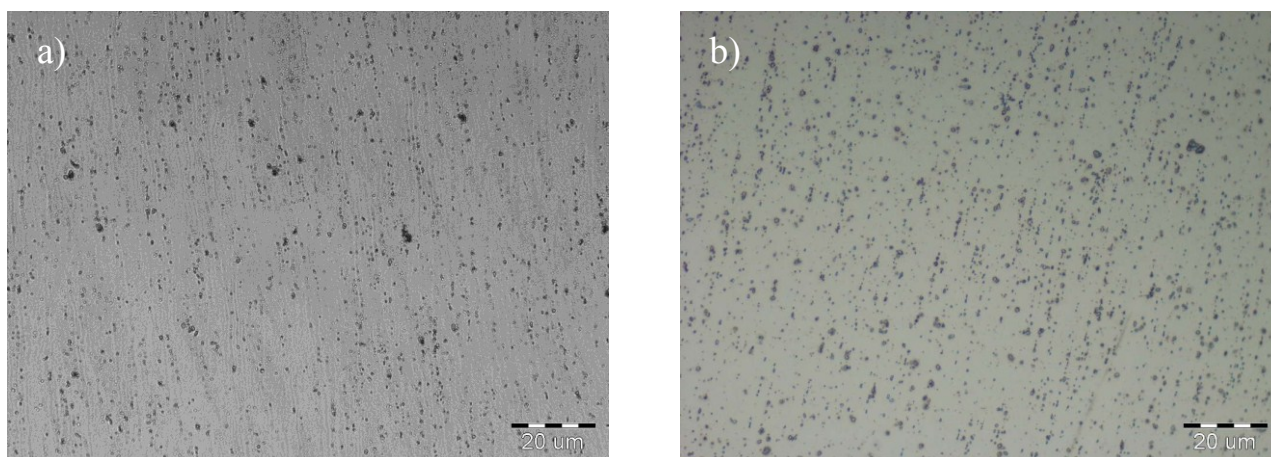


Obr. 25 Mikrostruktura slitiny TiNiCu, podélný řez, a) $\epsilon = 20\%$ a na struktuře si lze všimnout protažení zrn ve směru válcování, b) $\epsilon = 30\%$.

Slitina typu T



Obr. 26 Mikrostruktura slitiny TiNiCuMo, a) příčný řez a $\varepsilon = 10\%$, b) podélný řez a $\varepsilon = 20\%$.



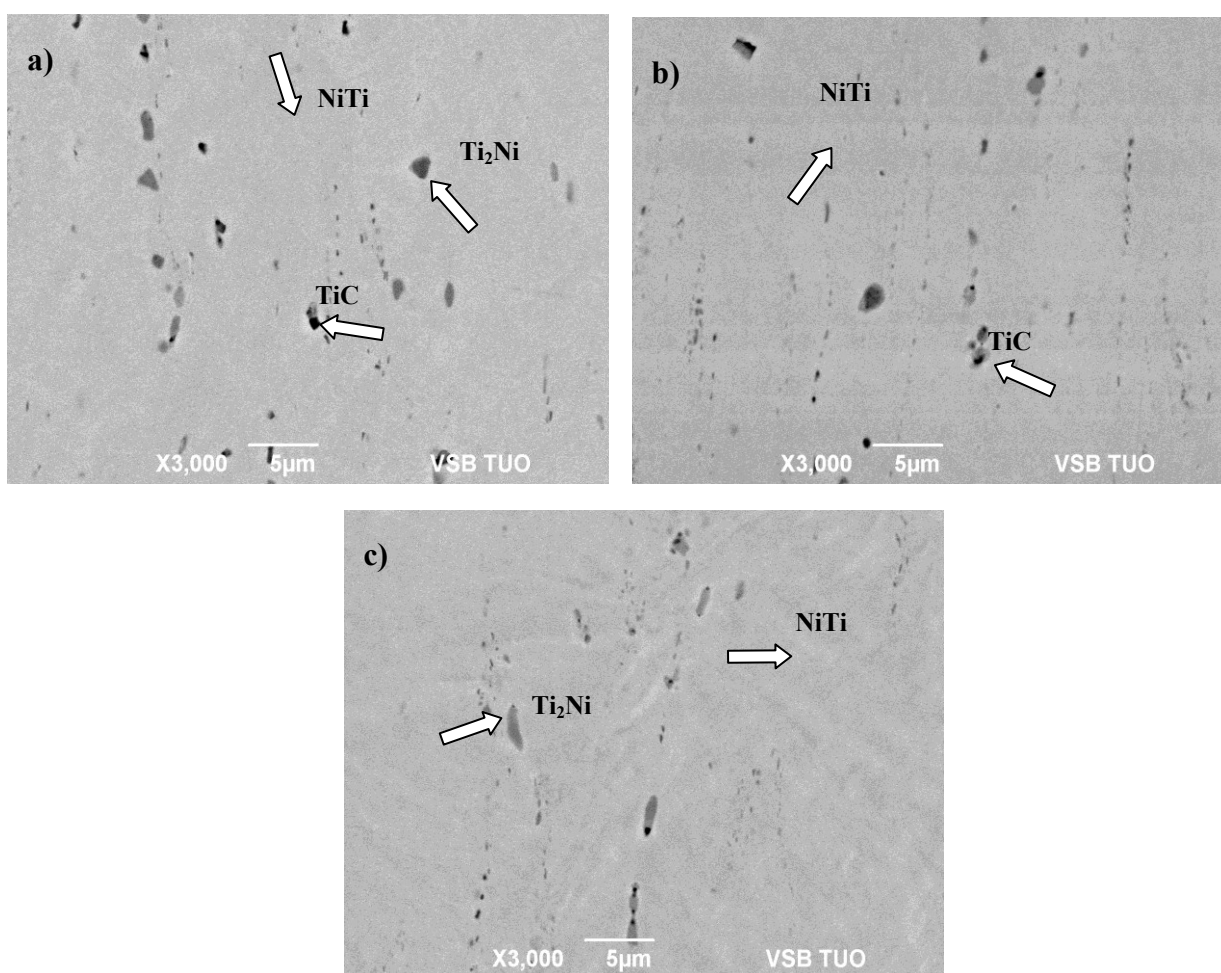
Obr. 27 Mikrostruktura slitiny TiNiCuMo, podélný řez, a) $\varepsilon = 20\%$ s protaženými zrny ve směru válcování, b) $\varepsilon = 30\%$.

3.2.2 Výsledky fázové analýzy

Všechny vzorky byly podrobeny fázové analýze mikrostruktury. Fotodokumentace s popisem je v pořadí:

- 1) Vzorky slitiny N (obr. 28)
- 2) Vzorky slitiny G (obr. 29)
- 3) Vzorky slitiny T (obr. 30)

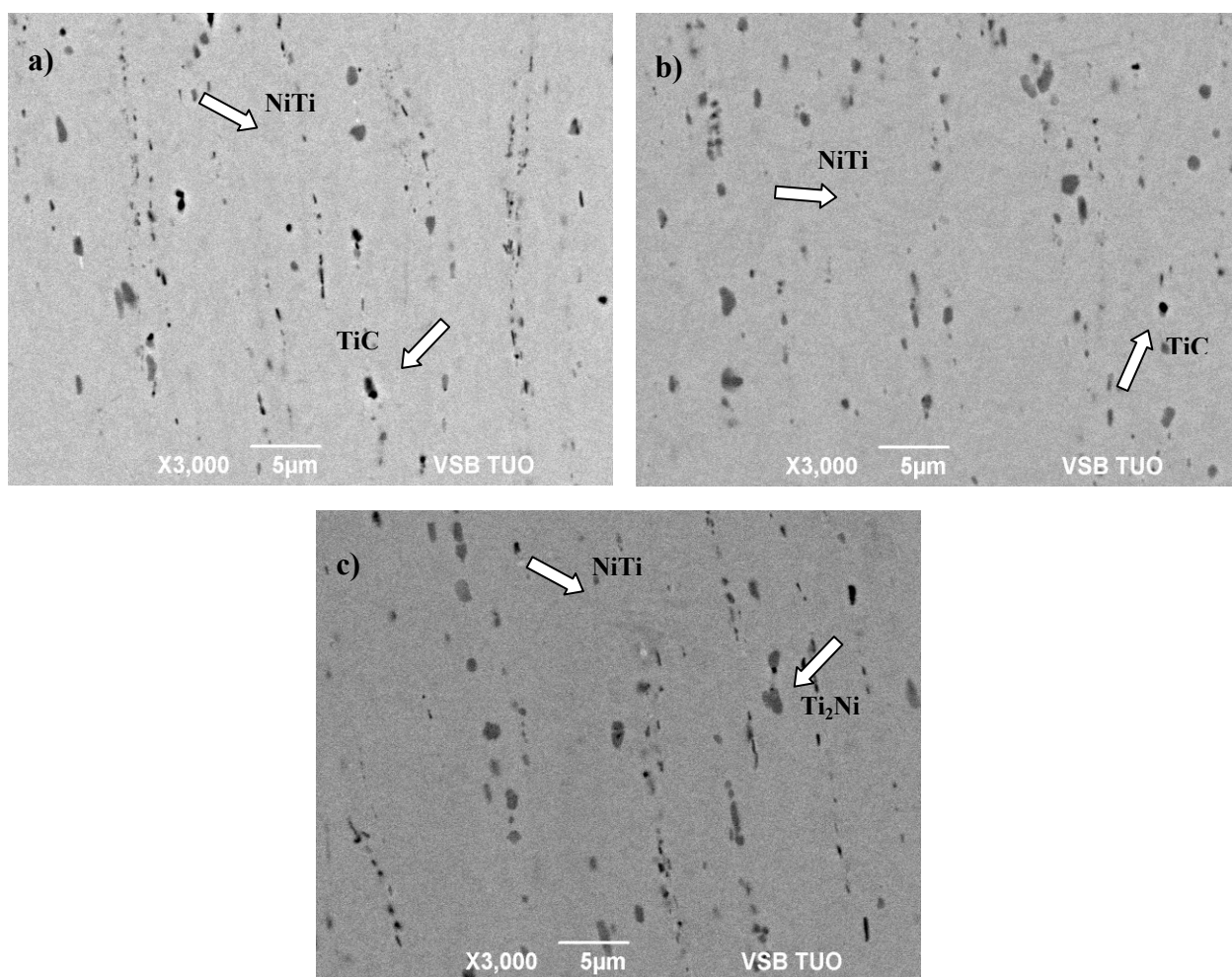
Slitina typu N



Obr. 28 SEM snímky slitiny N, a) $\epsilon = 10\%$, b) $\epsilon = 20\%$, c) $\epsilon = 30\%$.

Slitiny zobrazeny na obr. 28 byly podrobeny kvantitativní EDS mikroanalýze. Matrice vzorku je tvořena fází NiTi dle binárního diagramu na obr. 1. Na obr. 28a je slitina NiTiCo (N3) po tepelném zpracování a válcování s $\varepsilon=10\%$. Dále je na obr. 28b slitina NiTiCo (N4) s $\varepsilon=20\%$ a na obr. 28c slitina NiTiCo (N5) s $\varepsilon=30\%$. Šipky na obrázcích ukazují částice TiC a fázi Ti_2Ni . Fáze Ti_2Ni je nízkotavitelná a nežádoucí fáze, která způsobuje výraznou náchylnost k tvorbě trhlin za tepla. Kobalt se přednostně rozpouští v matrici a méně ve fázi Ti_2Ni . Tepelné zpracování výrazně neovlivňuje obsah jednotlivých fází u slitiny NiTiCo. Podíl prvků u slitiny N3 je 60,57 at. % Ti, 37,41 at. % Ni a 2,02 at. % Co pro fázi Ti_2Ni a matrice obsahuje 51,51 at. % Ti, 44,40 at. % Ni a 4,09 at. % Co. Chemické složení ostatních vzorků je totožné se vzorkem N3.

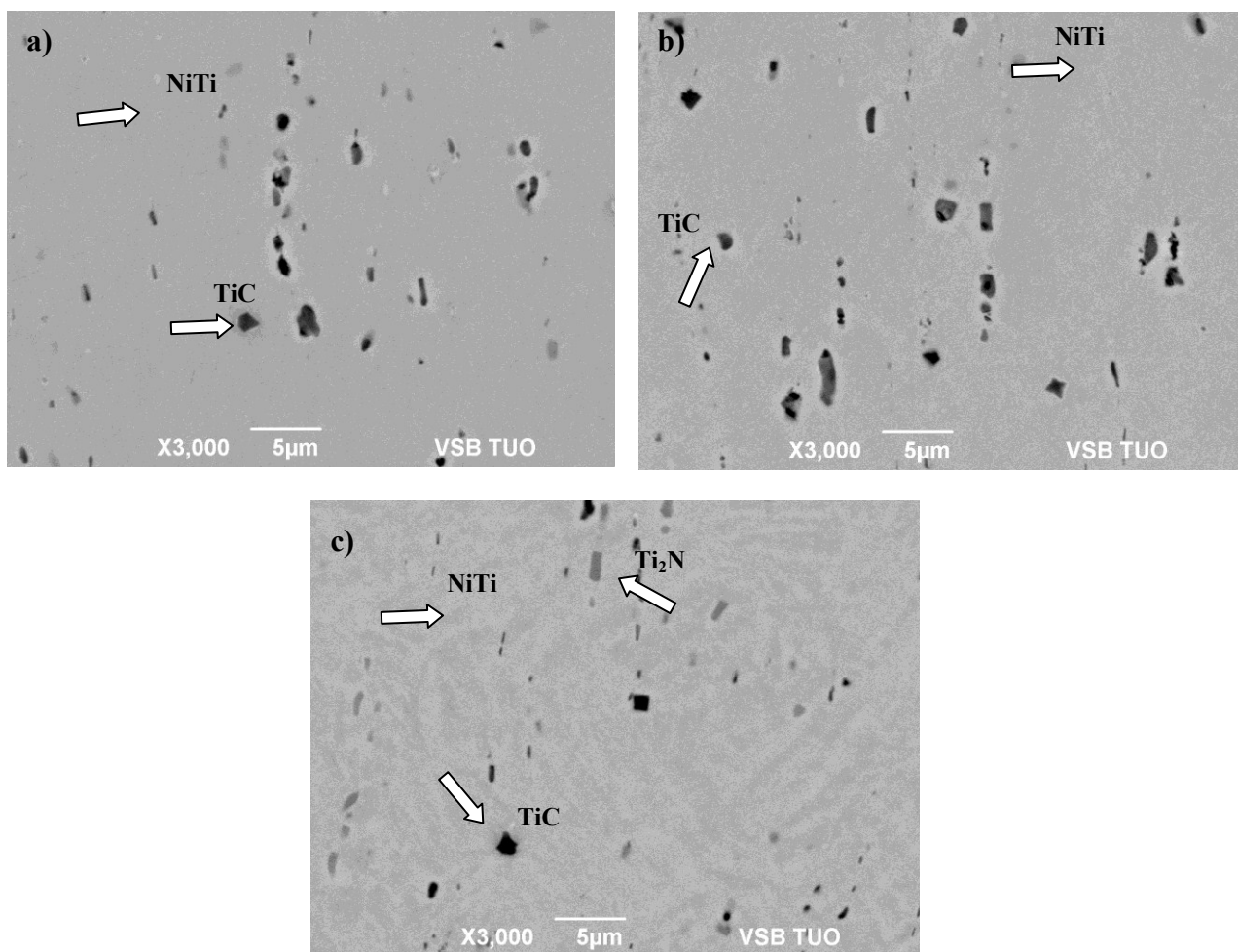
Slitina typu G



Obr. 29 SEM snímky slitiny G, a) $\varepsilon = 10\%$, b) $\varepsilon = 20\%$, c) $\varepsilon = 30\%$.

Slitiny zobrazeny na obr. 29 byly podrobeny kvantitativní EDS mikroanalýze jako u předchozí slitiny. Matrice vzorku je tvořena fází NiTi dle binárního diagramu na obr. 1. Na obr. 29a je slitina NiTiCu (G3) po tepelném zpracování a válcování s deformací $\varepsilon=10\%$, na obr. 29b slitina NiTiCu (G4) s $\varepsilon=20\%$ a na obr. 29c slitina NiTiCu (G5) s $\varepsilon=30\%$. Šipky na obrázcích znázorňují výskyt částice karbidu a Ti_2Ni fáze. Podíl prvků u slitiny G3 je 61,76 at. % Ti, 30,69 at. % Ni a 7,55 at. % Cu pro fázi Ti_2Ni a v matrici je 51,56 at. % Ti, 39,24 at. % Ni a 9,21 at. % Cu. Obsah jednotlivých prvků u vzorku G4 a G5 je shodný se vzorkem G3.

Slitina typu T



Obr. 30 SEM snímky slitiny T, a) $\varepsilon = 10 \%$, b) $\varepsilon = 20 \%$, c) $\varepsilon = 30 \%$.

Matrice slitin zobrazených na obr. 30 podrobena EDS mikroanalýze obsahuje NiTi fázi dle binárního diagramu na obr. 1. Na obr. 30a/30b/30c je slitina NiTiCuMo (T3)/(T4)/(T5) po tepelném zpracování a válcování s deformací $\varepsilon=10\%$ / $\varepsilon=20\%$ / $\varepsilon=30\%$. Šipky na obrázcích znázorňují výskyt částice karbidické fáze typu TiC a fáze Ti₂Ni. Podíl prvků u slitiny T3 je 51,60 at. % Ti, 44,16 at. % Ni, 3,64 at. % Cu a 0,60 at. % Mo pro fázi Ti₂Ni a v matrici NiTi je 51,74 at. % Ti, 43,90 at. % Ni, 3,84 at. % Cu a 0,52 at. % Mo. Chemické složení vzorku T se se vzrůstající deformací nemění a obsah jednotlivých prvků zůstává shodný se vzorkem T3.

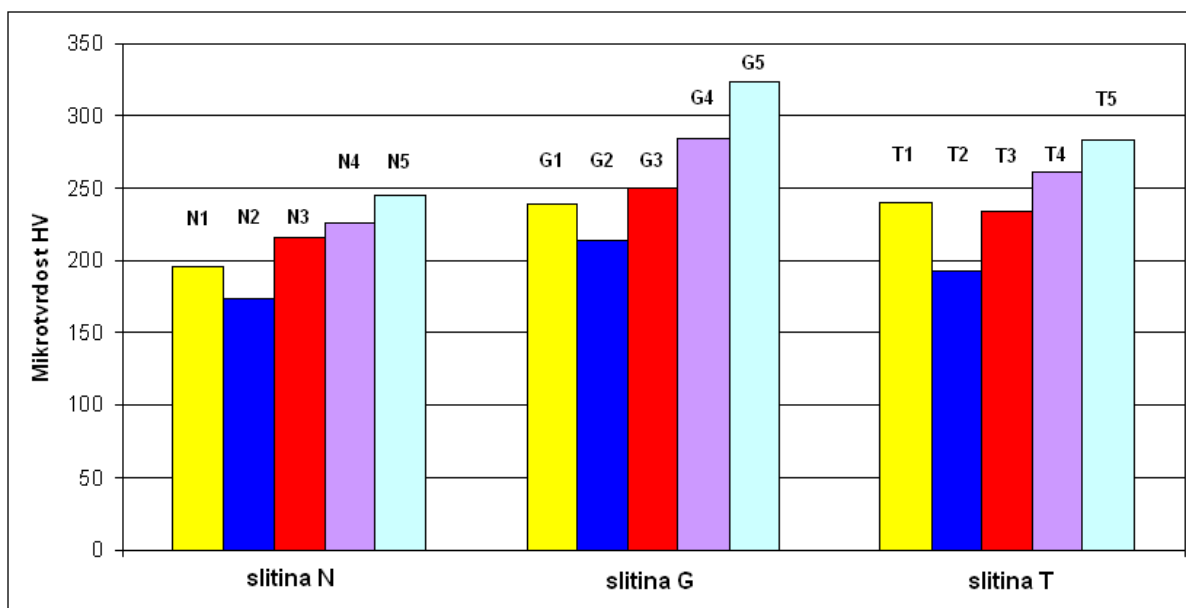
3.2.3 Výsledky měření mikrotvrdosti

Měření bylo prováděno při zatížení 200 g s dobou působení 7s u každé slitiny s pěti vrypy. Průměrné hodnoty mikrotvrdosti slitin NiTiCo (N), NiTiCu (G), NiTiCuMo (T) jsou uvedeny v tab. 7 a převedeny do grafické podoby na obr. 31.

Tab. 7 Hodnoty mikrotvrdosti slitin N, G, T.

Slitina N	Tvrdost HV	Slitina G	Tvrdost HV	Slitina T	Tvrdost HV
N1	195,728	G1	239,116	T1	240,498
N2	173,788	G2	213,878	T2	193,324
N3	216,578	G3	250,008	T3	234,756
N4	225,696	G4	283,988	T4	261,024
N5	244,942	G5	323,42	T5	283,142

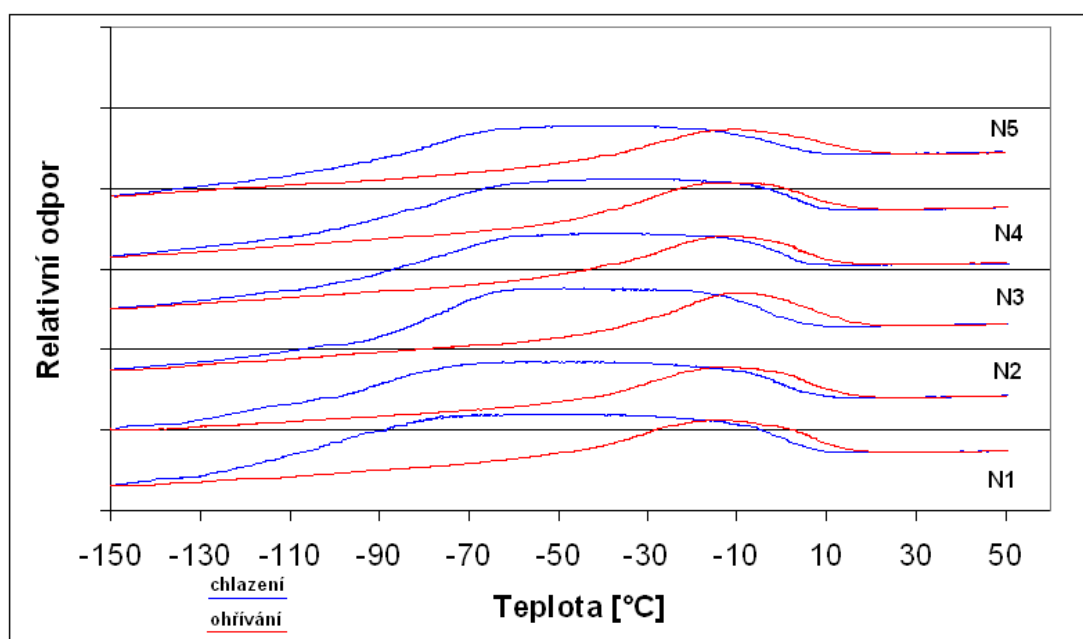
Z grafu vyplývá, že tvrdost všech zkoumaných slitin se zvyšuje s narůstající deformací. U slitiny se stavy N2, G2 a T2, které byly žíhány při teplotě 850 °C, dochází k poklesu tvrdosti, která klesá s rostoucí teplotou žíhání. Na pokles tvrdosti má výrazný vliv složení slitiny. Nejmenší změny tvrdosti zkoumaných slitin mají slitiny s obsahem Cu, tedy NiTiCu (G), NiTiCuMo (T). Po žíhání se u všech vzorků provádělo válcování s $\varepsilon = 10\%$, proto se základní stav (N1, G1, T1) nijak zvlášť neodlišuje od stavu deformovaného (N3, G3, T3), kdy tvrdost narůstá.



Obr. 31 Grafické znázornění průměrných hodnot tvrdosti dle Vickerse slitiny N, G a T.

3.2.4 Výsledky rezistometrie a určení transformačních teplot

Obrázek 32 znázorňuje závislost relativního odporu na teplotě pro slitinu N (NiTiCo) v intervalu teplot -150 až 50 ° C. V tabulce 7 je uveden přehled transformačních teplot slitiny N.



Obr. 32 Závislost relativního odporu na teplotě pro vzorky slitiny N.

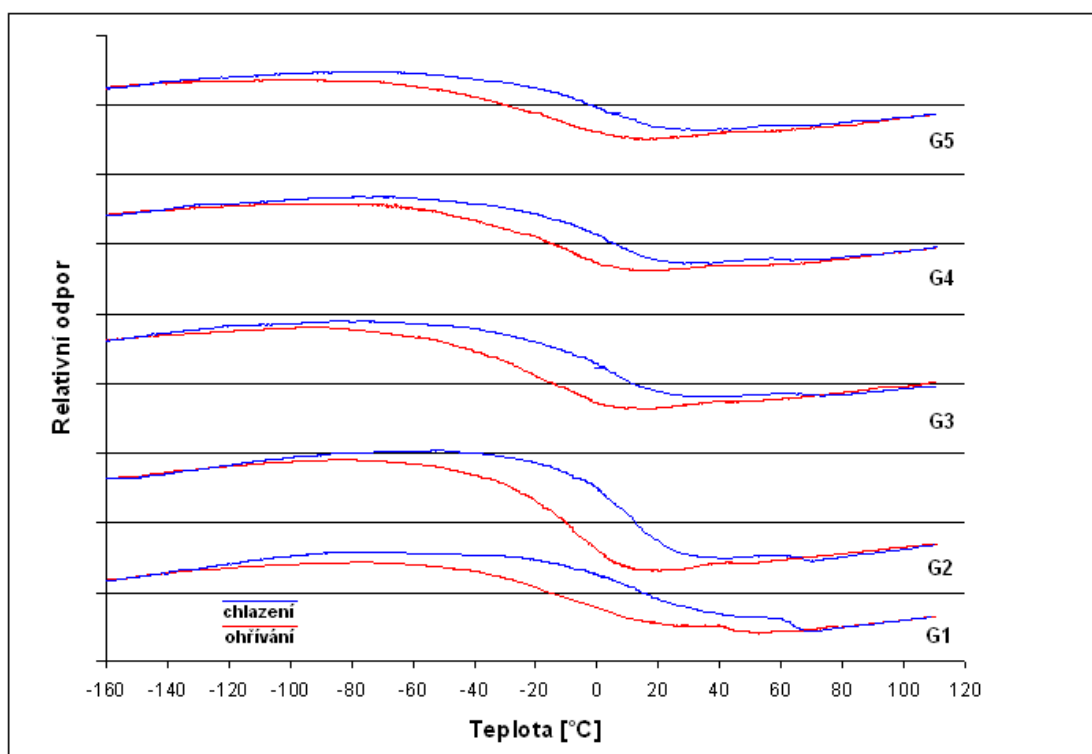
Ve slitině probíhá transformace $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. V tabulce symbol R charakterizuje teplotu R-fáze, symbol M_S představuje teplotu počátku martenzitické transformace fáze B19' a symbol A_S odpovídá počátku vzniku kubické fáze B2. Charakter křivky chlazení a ohřívání je u této slitiny ve všech případech podobný. Vlivem vyšší deformace klesá teplota počátku R-fáze (N3, N4, N5). Snížení teploty vzniku R-fáze se objevuje také po žihání (N2) a klesá teplota vzniku martenzitu B19' [40].

Tab. 8 Transformační teploty slitiny N.

vzorek	Transformační teploty [°C]		
	R	M_S	A_S
N1	15	-70	-13
N2	12	-59	-10
N3	12	-58	-12
N4	11	-60	-11
N5	10	-65	-11

Na obrázku 33 jsou znázorněny křivky závislosti relativního odporu na teplotě v intervalu -160 – 120 °C pro slitinu G (NiTiCu). Vyhodnocení probíhá podle autorů [18] a charakter křivky odpovídá transformaci slitiny G podle systému $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. V tabulce 9 jsou uvedeny transformační teploty slitiny G. Symbol M_S' charakterizuje teplotu martenzitické transformace fáze B19, symbol M_S charakterizuje teplotu martenzitické transformace fáze B19' a symbol A_S charakterizuje teplotu počátku transformace austenitu fáze B2.

Průběh křivky ochlazování vzorku G1 se liší od ostatních křivek. Transformace $B2 \rightarrow B19$ při 55 °C, je zde nejlepší. To je vidět i na křivce chladnutí vzorku G2. Změna relativního odporu s rostoucím stupněm deformace ve zbývajících vzorcích (G3, G4, G5 – křivky ochlazování) je méně čitelná. Teplota martenzitické transformace u jednotlivých vzorků je nižší vlivem deformace. Z křivek ohřívání jednotlivých vzorků je možné určit jejich teploty A_S , které si jsou velmi podobné. Z výsledků transformačních teplot je zřejmé, že slitina G je méně citlivá na termomechanické zpracování, než binární slitiny [40].



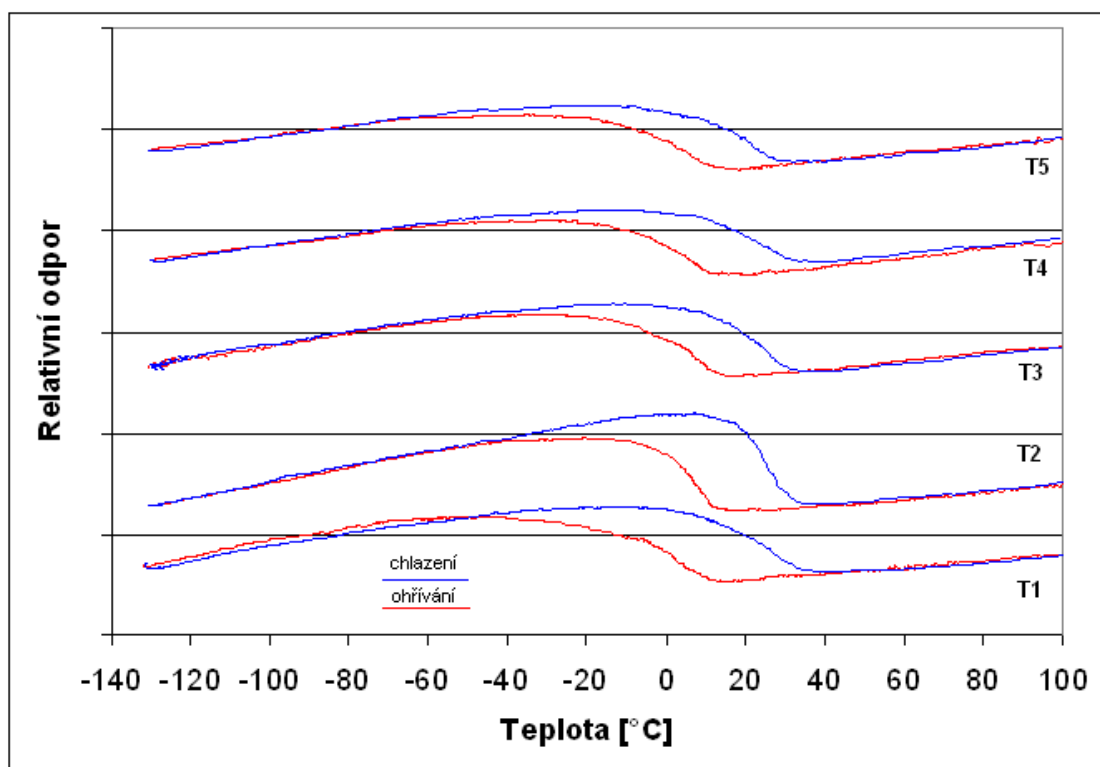
Obr. 33 Závislost relativního odporu na teplotě pro vzorky slitiny G.

Tab. 9 Transformační teploty slitiny G.

vzorek	Transformační teploty [°C]		
	$M_{S'}$	M_S	A_S
G1	55	36	54
G2	49	23	56
G3	49	18	56
G4	45	17	55
G5	43	17	54

Na obrázku 34 jsou znázorněny křivky závislosti relativního odporu na teplotě v intervalu -140 – 100 °C pro slitinu T (NiTiCuMo). V tabulce 10 jsou uvedeny transformační teploty slitiny T, které se nacházejí v oblasti teplot 40 až 20 °C. Symbol $M_{S'}$ charakterizuje teplotu martenzitické transformace fáze B19, symbol M_S charakterizuje teplotu martenzitické transformace fáze B19' a symbol A_S charakterizuje teplotu počátku transformace austenitu fáze B2. Tak jak u předchozí slitiny G je vyhodnocení transformačních teplot určeno podle

autorů [18]. Z grafu si lze všimnout zvýšení odporu a slitina s 5 at. % Cu transformuje podle systému $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. Přidáním Mo do slitiny podporuje zmíněnou transformaci. Slitina N obsahuje přibližně 0,5 at. % Mo. Vlivem tavení došlo ke ztrátám Mo. Proto ve zbývajících vzorcích (T2-T5) je nemožné určit, zda slitina transformuje podle výše uvedeného systému a je třeba předpokládat, že slitina bude transformovat podle systému $B2 \rightarrow B19'$ [40].



Obr. 34 Závislost relativního odporu na teplotě pro vzorky slitiny T.

Tab. 10 Transformační teploty slitiny T.

vzorek	Transformační teploty [°C]		
	$M_{S'}$	M_S	A_S
T1	34	15	35
T2	-	14	33
T3	-	16	32
T4	-	13	31
T5	-	12	28

4. Závěr

Předložená diplomová práce byla řešená v rámci projektu GA106/09/1573 pod názvem Transformační charakteristiky vybraných ternárních a kvaternárních paměťových slitin za systému Ni-Ti- (X); (X= Cu, Co, Mo).

V teoretické části je popis martenzitické transformace, vlastnosti ternárních slitin, vliv deformace na tvarově paměťový jev, měření transformačních charakteristik a metody přípravy.

Příprava slitiny Ni 46-Ti50- Co4, Ni40-Ti50-Cu10 a Ni44,5-Ti52-Cu5-Mo0,5 (at. %), pod označením N, G a T, byla provedena ve vakuově indukční peci v atmosféře Ar v grafitovém kelímku. Tavenina byla odlévána do ingotu a následně podrobena zkoušce obsahu plynu N₂, O₂ a C. Ingoty byly kovány za tepla a taženy do finální podoby drátu. Všechny vzorky byly žíhány při teplotě 850 °C a válcovány za studena při zatížení $\varepsilon = 10, 20, 30\%$. Takto připravené vzorky byly podrobeny metalografickému studiu mikrostruktury, fázové analýze pomocí SEM, EDS analýze a měření mikrotvrdosti. Transformační teploty byly měřeny rezistometrickou metodou a jako chladicí médium byl použit kapalný dusík.

Pomocí EDS analýzy se obsah jednotlivých prvků a zkoumaných slitin výrazně neměnil během tepelného zpracování. Na SEM snímcích lze vidět karbidické fáze a nízkotavitelnou fázi Ti₂Ni, která je náchylná k tvorbě trhlin. Mikrostrukturu zkoumaných slitin NiTi(Me) by bylo vhodné prozkoumat pomocí TEM (transmisní elektronový mikroskop), který na VŠB-TU není.

Tvrdost zkoumaných slitin se zvyšovala s narůstající deformací. Nejvyšší hodnoty tvrdosti má slitina NiTiCu.

Rezitometrickou metodou byly určovány teploty transformace. Pro jednotlivé slitiny byl určen transformační sled pomocí grafů znázorňující závislost relativního odporu na teplotě. Ve slitině N probíhala transformace B2→R→B19', u slitiny G podle obsahu Cu do cca 5 at.% probíhá jednostupňová transformace B2→B19' a pokud je obsah Cu vyšší je transformační sled B2→B19→B19' a slitina T transformuje podle systému B2→B19→B19'. Teplota martenzitické transformace vlivem vyšší deformace klesá a z některých křivek nebylo možné určit teplotu martenzitické transformace.

5. Použité zkratky a symboly

značka	charakteristika	jednotka
SMA	slitina s tvarovou pamětí	
B2	vysokoteplotní fáze austenit	
B19	ortorombická fáze martenzitu	
B19'	nízkoteplotní fáze martenzit	
R	romboedrická fáze martenzitu	
T_R	teplota počátku vzniku R-fáze	[°C]
M	martenzit	
A_s, A_f	teplota začátku/konce austenitické přeměny	[°C]
M_s, M_f	teplota začátku/konce martenzitické přeměny	[°C]
Δ	fáze CuNiTi	
Γ	fáze CuNi ₁₄ Ti ₅	
ψ	fáze CuNi ₂ Ti	
Φ	fáze (CuNi) ₃ Ti ₂	
VAR	vakuové obloukové tavení	
VIM	indukční vakuové tavení	
VIM/VAR	kombinace metody VIM a VAR	
EBM	tavení elektronovým svazkem	
PE	pseudoelastický stav	
DTA	diferenční termická analýza	
DSC	diferenční skenování metoda	
BFR	měřicí technika Bend - Free Recovery	
ΔH	entalpie	
ΔT	rozdíl teplot	[°C]
U	napětí	[V]
R_x	regulační odpor	[Ω]
T_i	vysokoteplotní fáze	
ϵ_{max}	maximální prodloužení	mm
σ_{max}	maximální napětí	MPa
ϵ_0		mm
σ_{MS}	napětí	MPa
σ_s		MPa
ppm	čistota kovu	ppm
hm. %	hmotnostní %	
at. %	atomární %	
mol. %	molární %	
CsCl	krystalová struktura mateřské fáze (B2)	

6. Literatura

- [1] eSMART. [online]. Canada: University of Alberta, [cit 2010-3-21]. Dostupné na WWW: <http://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/index2.html>.
- [2] OTSUKA, K., WAYMAN, C. M.: *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1998, p.49.
- [3] LIU, F., LI, Y., LI, Y., XU, H.: *A study on TiNi(Fe,Mo) shape memory alloy*. China, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2005, pp.896-899.
- [4] TAKAHASHI, E., SAKURAI, T., WATANABE, S., MASAHASHI, N., HANADA, S.: *Materials Transformations*. Vol. 43, 2002, p. 2978.
- [5] FUKUI, Y., INAMURA, T., HOSODA, H., WAKASHIMA, K., MIYAZAKI, S.: *Materials Transformations*. Vol. 45, 2004, p. 1077.
- [6] KIM, Y. H., OSHIKA, N., KIM, I. J., HOSODA, H., MIYAZAKI, S.: *Materials Transformations*. Vol. 48, 2007, p. 400.
- [7] MIYAZAKI, S., KIM, Y. H.: *TiNi – base and Ti - base shape memory alloys*. Institute of materials science, Japan, Vols. 561-565, 2007, p. 5 – 51.
- [8] MATSUNAGA, T., KAJIWARA, S., OGAWA, K.: *Acta Mater*, 49, 2001, pp.1921-1928.
- [9] KIM, J. I., LIU, Y., MIYAZAKI, S.: *Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti–50.9at.%Ni*. Japan, University of Tsukuba, 2003, pp.487–499.
- [10] SZURMAN, I.: *Metalurgické možnosti modifikace struktury a transformačních charakteristik paměťových slitin Ni-Ti a Ni-Ti-Me*. disertační práce, VŠB Ostrava, 2007. 104 s.
- [11] *ASM International* [online]. 2007 [cit. 2010-11-12]. ASM Alloy Phase Diagrams Center. Dostupné z WWW: <<http://www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/SearchAPD.aspx>>.
- [12] MIYAZAKI, S., OTSUKA, K.: *Materials Transformations*. Vol. 17, 1986, p. 53.

- [13] WIKIPEDIA. [online]. Wales, [cit 2010-11-21]. Dostupné na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_memory_alloy>.
- [14] VALIEV, R. Z.: Adv. Eng. Mat., 5, 2003, pp.296.
- [15] Ustav teorie informace a automatizace AV CR: *Materiály s tvarovou pamětí a jejich matematické modelování*, [online]. Dostupné na <staff.utia.cas.cz/kruzik/publiclect.pdf>.
- [16] PACHOLEK, P.: *Materiálové inženýrské charakteristiky vratného tvarově paměťového jevu v materiálech na bázi TiNi*. disertační práce, VŠB Ostrava, 1989, 163 s.
- [17] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTOVÁ, M., GREGER, M.: *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. VŠB-TU Ostrava, 2005. 155 s. ISBN 80-248-0894-3.
- [18] RAMAIAH, V. K., SAIKRISHNA, C. N., BHAUMIK, S. K.: *Processing of Ni-Ti Shape memory alloys wires*. India, Materials science division, 2005, pp. 141-147.
- [19] NAM, T. H., et al.: *Effect on thermal cycling on martensitic transformation temperatures in Ti-Ni-Cu shape memory alloys*. Materials science and technology, Vol. 16, 2000, p. 1017.
- [20] RONG, L., MILLER, D. A., LAGOUDAS, D. C.: *Transformation behavior in a thermomechanically cycled TiNiCu alloy*. Metallurgical and materials transactions A, Vol. 32A, 2001, p. 2689 – 2693.
- [21] GUPTA, K. P.: *Phase diagrams of ternary nickel alloys*. Indian institute of metals Calcutta, 1990. 262 s.
- [22] GUPTA, P. K.: *Phase diagrams of ternary nickel alloys*. Calcutta, Indian Institute of Metals, part 1, 1991.
- [23] GUPTA, P. K.: *Phase diagrams of ternary nickel alloys*. Calcutta, Indian Institute of Metals, part 2, 1991.
- [24] LIU, F., LI, Y., LI, Y., XU, H.: *A study on TiNi(Fe,Mo) shape memory alloy*. China, 2006, pp. 896-899.
- [25] HOSODA, H., HANADA, S., INOUE, K., FUKUI, T., MISHIMA, Y., SUZUKI, T.: *Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys*

with offstoichiometric compositions, [online]. [cit. 2010-11-12]. Japan. Dostupne na < www.sciencedirect.com>.

[26] ZHANG, Z., FRENZEL, J., NEUKING, K., EGGELER, G.: *Vakuum induction melting of terory NiTiX (X=Cu, Fe, Hf, Zr) Shape memory alloys using grarhite crucibles*. Japan, Institute of metals, vol. 47, No.3, 2006, pp 661-669.

[27] SHUGO, Y., HANADA, S., HONMA, T.: *Bulletin of Research Inst. Mineral and Dressing and Metalurgy*. Tohoku University, 41, 1985, pp. 25

[28] KURSA, M., SZURMAN, I.: *Vliv technologických parametrů na strukturní a tvarově paměťové charakteristiky slitin Ni-Ti*. Metal 2006, Hradec nad Moravicí, květen 2006.

[29] LOUGHRAN G. M., SHIELD T. W., LEO P.H.: *Fracture of shape memory CuAlNi single crystals*. International Journal of Solids and Structures, USA, 2003, p. 271-294

[30] CREUZIGER A., CRONE W.C.: *Grain boundary fracture in CuAlNi shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A, Madison, USA., 2008, p. 404-411

[31] NOVÁK, V: *Intermetalika a jevy tvarové paměti*. Fyzikální ústav akademie věd. [online]. [cit. 2010-11-30]. Dostupne na < <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/003.pdf>>.

[32] STRNADEL. B., OHASHI. S., OHTSUKA. H., MIYAZAKI. S., ISHIHARA. T.: *Effect of mechanical cycling on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloys*. Materials Science and Engineering A, Ostrava, 1995, p. 187-196

[33] Johnson Matthey Medical: *Transformation Temperature Hysteresis in Nitinol Alloys*. [online]. USA, [cit 2010-3-28]. Dostupné na WWW: < <http://jmmedical.com> >.

[34] ROHÁL, J.: *Metody měření a sledování transformačních teplot u slitin Ni-Ti a Ni-Ti-Me*. diplomová práce, VŠB Ostrava, 2004, 66 s.

[35] Shenzhen Start-Spring Materials Co., Ltd. [online]. China, [cit 2010-3-28]. Dostupné na WWW: < <http://www.startspring.com.cn> >.

[36] PACHOLEK, P.: *Metodika hodnocení transformačních charakteristik tvarově paměťových slitin rezistometrickou metodou na bázi NiTi a NiTi(Me)*. VŠB Ostrava v rámci grantového projektu ČR GAČR-6374041, 2004

[37] Nitinol University. [online]. California, [cit 2010-3-28]. Dostupné na WWW: <
<http://www.nitinol.com> >.

[38] NEBESÁŘOVÁ, J.: *Elektronová mikroskopie pro biology*. [online]. [cit. 2010-04-18].
Dostupné na www < <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.2.html> >.

[39] DOLEŽAL, P., PACAL, B.: *Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálů*. [online]. [cit.
2010-04-18]. Dostupné na [www](http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/hmsm/Mikrotrvdost.pdf) <
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/hmsm/Mikrotrvdost.pdf> >.

[40] SZURMAN, I., ŠNOKHOUSOVÁ, M., KURSA, M., KOCICH, R.: *Transformační
charakteristiky vybraných ternárních a kvaternárních paměťových slitin ze systémů Ni-Ti-(X);
(X=Cu, Co, Mo)*. VŠB Ostrava v rámci grantového projektu GA106/09/1573.